

Journal of Organometallic Chemistry, 229 (1982) 169–177
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

LXVI *. CYCLOPROPYLCARBEN- UND -CARBINKOMPLEXE VON CHROM UND WOLFRAM SOWIE SYNTHESE UND RÖNTGENSTRUKTURANALYSE EINES NEUARTIGEN CARBINKOMPLEXTYPS:

trans-(μ -BROMO-PENTACARBONYLCHROM)-TETRACARBONYL-(CYCLOPROPYLCARBIN)CHROM

ERNST OTTO FISCHER *, NGOC HOA TRAN-HUY und DIETMAR NEUGEBAUER

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 30. November 1981)

Summary

Hexacarbonyl-chromium and -tungsten react with cyclopropyllithium to yield acylmetallate complexes, from which, by subsequent alkylation with triethyloxonium tetrafluoroborate the corresponding pentacarbonyl[cyclopropyl(ethoxy)carbene] complexes (I, II) are obtained.

The reaction of the complexes I and II with boron tribromide in methylene chloride at low temperatures yields *trans*-bromotetracarbonyl(cyclopropyl-carbyne)-chromium and -tungsten (III, IV). Complex I reacts with boron tribromide to give *trans*-(μ -bromopentacarbonylchromium)tetracarbonyl(cyclopropylcarbyne)chromium (V).

The reaction conditions and the results of spectroscopic measurements of I–V, and the X-ray structure of V are reported.

Zusammenfassung

Hexacarbonylchrom und -wolfram reagieren mit Cyclopropyllithium zu Acylmetallat-Komplexen, die bei nachfolgender Alkylierung mit Triethyloxonium-tetrafluorborat in die entsprechenden Pentacarbonyl[cyclopropyl(ethoxy)-carben]-Komplexe (I, II) übergehen.

Die Umsetzung dieser Komplexe mit Bortribromid in Methylenchlorid bei

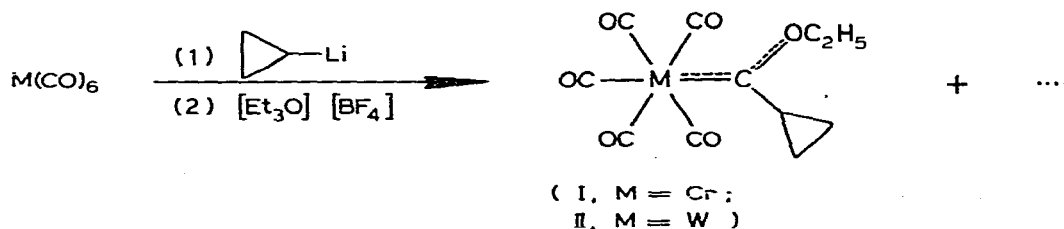
* LXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

tiefen Temperaturen führt zu *trans*-Bromotetracarbonyl(cyclopropylcarbin)chrom und -wolfram (III, IV). Zusätzlich erhält man bei der Reaktion von Komplex I mit Bortribromid *trans*-(μ -Bromo-pentacarbonylchrom)-tetracarbonyl(cyclopropylcarbin)chrom (V).

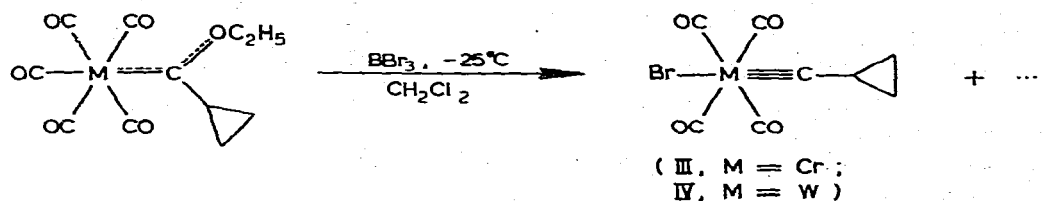
Die Darstellungsbedingungen und die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von I–V, sowie die Röntgenstrukturanalyse von V werden mitgeteilt.

Präparative Ergebnisse

Durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Cyclopropyllithium [2] in Ether und anschließende Alkylierung der gebildeten Acylmetallat-Komplexe mit $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ erhält man Pentacarbonyl[cyclopropyl(ethoxy)carben]chrom bzw. -wolfram.



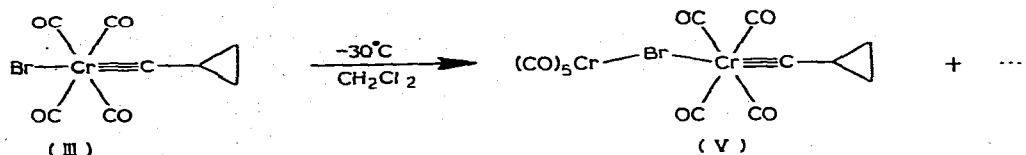
Die diamagnetischen Komplexe werden aus Pentan umkristallisiert und fallen in Form gelber, nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle an, die sich in Pentan, Ether und Methylenchlorid sehr gut lösen. Die Carbenkomplexe I und II reagieren mit Bortribromid in Methylenchlorid bei -25°C unter Kohlenmonoxidentwicklung zu *trans*-Bromotetracarbonyl(cyclopropylcarbin)chrom bzw. -wolfram.



Die Reinigung der Komplexe III und IV erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Pentan. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan fallen die diamagnetischen Substanzen als Kristalle von helloranger (III) bzw. beiger (IV) Farbe an. Sie sind sowohl im festen Zustand als auch in Lösung sehr feuchtigkeits-, luft- und temperaturempfindlich. Während Verbindung IV als Hauptprodukt der Reaktion von II mit BBr_3 erhalten wird, entsteht bei der analogen Umsetzung von I der erwartete Komplex III nur in geringer Ausbeute, wohingegen als Hauptprodukt der neuartige bromverbrückte Carbinkomplex *trans*-(μ -Br($\text{CO})_5\text{Cr}$)($\text{CO})_4\text{CrC}(\text{C}_3\text{H}_5)$) (V) gebildet wird.

Wie gezeigt werden konnte, ist die Verbindung V hierbei nicht als Produkt

einer Parallelreaktion, sondern als Folgeprodukt der thermischen Zersetzung des Carbin-Komplexes III aufzufassen, aus dem V durch Auflösen in Methylenchlorid bei -30°C , anschließenden Zusatz von wenig Pentan und nachfolgende langsame Abkühlung auf -78°C in Form roter Kristalle erhältlich ist.



Im Vergleich zur hellorange gefärbten Verbindung III zeichnet sich V durch deutlich geringere Thermolabilität aus. V ist in unpolaren Solventien nur mässig, in polaren Lösungsmitteln dagegen gut löslich.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Sowohl die Spektren der Carben- als auch der Carbinkomplexe zeigen das typische Bandenmuster quasioctaedrischer Komplexe mit Pentacarbonyl- bzw. *trans*-Tetracarbonylstruktur (Tabellen 1 und 2).

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN DER CARBENKOMPLEXE I UND II IN HEXAN (in cm^{-1})

| | M | A_1^2 | B_1 | A_1^1 | E |
|----|----|---------|-------|---------|------|
| I | Cr | 2065 | 1985 | 1960 | 1945 |
| II | W | 2075 | 1982 | 1955 | 1945 |

TABELLE 2

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN DER CARBINKOMPLEXE III, IV UND V IN CH_2Cl_2 (in cm^{-1})

| | M | $\nu(\text{CO})$ | |
|-----|----|------------------|------|
| III | Cr | 2130 | 2040 |
| IV | W | 2125 | 2035 |
| V | Cr | 2140 | 2045 |
| | | | 1985 |

TABELLE 3

$^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER KOMPLEXE I–V IN CD_2Cl_2 (Chemische Verschiebungen bez. auf $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 5.4 ppm, Multiplizitäten und Intensitäten in ())

| | (OCH_2) | (CH_3) | $(\text{H} \text{---} \text{Cyclopropylidene})$ | $(\text{Cyclopropylidene-H})$ |
|-----|------------------|-----------------|---|-------------------------------|
| I | 5.0(Q, 2) | 1.5(T, 3) | 3.6(M, 1) | 1.4; 1.2(M, 4) |
| II | 4.8(Q, 2) | 1.6(T, 3) | 3.6(M, 1) | 1.3; 1.1(M, 4) |
| III | — | — | 2.0(M, 1) | 1.1(M, 4) |
| IV | — | — | 1.4(M, 1) | 0.9(M, 4) |
| V | — | — | 2.15(M, 4) | 1.28(M, 1) |

¹H-NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen, Signalintensitäten und -multiplizitäten bestätigen die Strukturen der Verbindungen I–V (Tabelle 3).

¹³C-NMR-Spektren

In den ¹³C-NMR-Spektren interessieren vor allem die Signale der Carben- und Carbinkohlenstoffatome. Beim Vergleich der erhaltenen Messdaten mit denjenigen anderer Alkyl- und Arylcarbenkomplexe ergibt sich, dass die chemische Verschiebung des C_{Carben} in I im Bereich von Arylcarbenen liegt. Dies sollte eine Folge der guten Donoreigenschaften des Cyclopropylliganden sein. Im Gegensatz dazu entspricht die chemische Verschiebung des Carbinkohlenstoffs in III dem Wert des Methylcarbinokomplexes Br(CO)₄CrCCH₃.

Bezogen auf das α-C-Atom des Cyclopropylrings erweisen sich sowohl die Carben- als auch die Carbinfunktion als starke Akzeptorgruppen [3].

In den Tabellen 4 und 5 sind die chemischen Verschiebungen von (CO)₅CrC-(C₆H₅)(OCH₃) (VI) und (CO)₅CrC(CH₃)(OCH₃) (VII) [4] bzw. Br(CO)₄-CrCC₆H₅ (VIII) und Br(CO)₄CrCCH₃ (IX) [5] zum Vergleich aufgeführt.

TABELLE 4

¹³C-NMR-SPEKTREN VON I, VI UND VII IN CD₂Cl₂ (δ (ppm) bez. auf δ (CD₂Cl₂) 54.2 ppm)

| | C _{Carben} | CO _{trans} | CO _{cis} | OCH ₂ CH ₃ | OCH ₂ CH ₃ | | |
|-----|---------------------|---------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|------|
| I | 350.7 | 224.8 | 217.7 | 77.6 | 15.5 | 41.8 | 18.5 |
| VI | 351.4 | 224.6 | 216.7 | | | | |
| VII | 360.2 | 223.7 | 216.9 | | | | |

TABELLE 5

¹³C-NMR-SPEKTREN VON III, VIII UND IX IN CD₂Cl₂ (δ (ppm) bez. auf δ (CD₂Cl₂) 54.2 ppm)

| | C _{Carbin} | CO | | |
|------|---------------------|-------|------|------|
| III | 337.3 | 207.9 | 37.0 | 14.1 |
| VIII | 318.1 | 207.4 | | |
| IX | 338.0 | 207.3 | | |

Röntgenstrukturanalyse von *trans*-(μ-Bromo-pentacarbonylchrom)tetracarbonyl-(cyclopropylcarbin)chrom(V)

Um Aufschluss über den Molekülbau von V zu erhalten, wurde ein Kristall (ungefähre Grösse: 0.3 × 0.35 × 0.25 mm) röntgenographisch untersucht. Die Zelldaten wurden auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α, λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator) bestimmt und insgesamt 2798 Reflexe (2° ≤ 2θ ≤ 48°) gesammelt. Die wichtigsten Kristalldaten: Summenformel C₁₃H₅O₉Cr₂Br, Molekulargewicht 489.1, Raumgruppe P $\bar{1}$ (Z = 2), Zellkonstanten: a 864.7(4), b 925.4(5), c 1155.6(6) pm, α 89.30(4), β 106.58(4), γ 92.20(4)°, V 885.6 × 10⁶ pm³, T -20°C Dichte (berechnet) 1.83 g cm⁻³,

TABELLE 6

DIE LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON V (Für die Wasserstoffatome wurden konstante isotrope Temperaturfaktoren ($B = 5.0$) verwendet. Der anisotrope Temperaturfaktor T ist gegeben durch: $T = \exp[-1/4(h^2 a^2 B_{11} + k^2 b^2 B_{22} + l^2 c^2 B_{33} + 2hka^2 B_{13} + 2hla^2 B_{12} + 2kbl^2 B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 .)

| Atom | x/a | y/b | z/c | B ₁₁ | B ₂₂ | B ₃₃ | B ₁₂ | B ₁₃ | B ₂₃ |
|--------|-----------|-----------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Br(1) | 0.3923(2) | 0.3802(1) | 0.0849(1) | 4.02(8) | 2.94(7) | 1.77(6) | -1.28(5) | 0.38(5) | -0.04(5) |
| Cr(1) | 0.3872(2) | 0.2678(2) | 0.2918(2) | 2.4(1) | 1.9(1) | 1.8(1) | 0.0(1) | 0.4(1) | -0.2(1) |
| Cr(2) | 0.2296(2) | 0.2797(2) | -0.1228(2) | 2.0(1) | 2.0(1) | 1.3(1) | -0.1(1) | 0.3(1) | 0.0(1) |
| C(1) | 0.392(2) | 0.194(2) | 0.443(2) | 2.1(7) | 2.8(7) | 5.8(9) | -0.3(5) | 0.0(6) | -2.8(7) |
| O(1) | 0.399(2) | 0.150(1) | 0.533(1) | 8.8(8) | 6.3(7) | 2.0(4) | 0.2(5) | 3.4(5) | 2.1(4) |
| C(2) | 0.551(2) | 0.405(1) | 0.368(1) | 2.9(6) | 2.8(6) | 0.6(5) | 0.2(5) | 0.4(4) | -0.3(4) |
| O(2) | 0.649(1) | 0.488(1) | 0.416(1) | 4.4(5) | 3.9(5) | 2.9(5) | -0.5(4) | 0.8(4) | 0.2(4) |
| C(3) | 0.238(2) | 0.406(2) | 0.307(1) | 3.1(8) | 4.2(8) | 4.0(8) | 0.3(6) | 0.7(6) | 0.0(6) |
| O(3) | 0.149(1) | 0.490(1) | 0.314(1) | 4.0(6) | 6.9(7) | 5.3(6) | 2.3(5) | 0.1(5) | -1.7(6) |
| C(4) | 0.216(2) | 0.133(2) | 0.229(1) | 4.8(9) | 4.1(8) | 2.7(7) | -0.7(7) | 1.3(6) | -0.2(6) |
| O(4) | 0.109(1) | 0.049(1) | 0.188(1) | 7.5(8) | 6.5(7) | 3.0(5) | -3.7(6) | 1.5(5) | -0.5(5) |
| C(5) | 0.544(2) | 0.138(1) | 0.278(1) | 4.8(8) | 2.4(7) | 2.2(6) | 0.7(6) | 0.5(6) | -1.2(5) |
| O(5) | 0.647(1) | 0.064(1) | 0.272(1) | 5.9(6) | 3.4(5) | 6.0(6) | 2.3(5) | 2.8(5) | 0.1(4) |
| C(6) | 0.264(2) | 0.086(1) | -0.061(1) | 3.0(7) | 1.9(6) | 3.6(7) | 0.0(5) | 1.0(5) | -0.2(5) |
| O(6) | 0.286(1) | -0.028(1) | -0.017(1) | 5.6(6) | 2.9(5) | 5.9(6) | 0.4(4) | 1.3(5) | -0.4(5) |
| C(7) | 0.036(2) | 0.289(1) | -0.075(1) | 2.9(7) | 1.6(6) | 4.3(7) | -0.7(5) | -0.1(6) | 0.2(5) |
| O(7) | -0.080(1) | 0.295(1) | -0.044(1) | 3.2(6) | 5.5(7) | 10.8(9) | 0.1(5) | 3.5(6) | -1.0(6) |
| C(8) | 0.432(2) | 0.271(1) | -0.167(2) | 2.9(7) | 0.5(5) | 7.4(10) | -1.0(5) | -0.7(7) | 0.5(6) |
| O(8) | 0.542(1) | 0.263(1) | -0.206(1) | 2.9(5) | 5.1(6) | 4.6(5) | 0.0(4) | 1.7(4) | 0.4(4) |
| C(9) | 0.206(2) | 0.482(2) | -0.173(1) | 2.1(6) | 3.5(8) | 3.3(7) | -0.1(5) | 0.0(5) | -1.8(6) |
| O(9) | 0.189(1) | 0.598(1) | -0.211(1) | 4.5(6) | 2.7(5) | 4.5(5) | 0.1(4) | 1.3(4) | 0.9(4) |
| C(10) | 0.124(1) | 0.216(1) | -0.263(1) | 2.1(6) | 2.2(6) | 3.7(7) | 0.2(5) | 0.3(5) | -0.8(5) |
| C(11) | 0.039(2) | 0.157(1) | -0.377(1) | 3.5(7) | 2.9(6) | 0.7(5) | 0.5(5) | 0.0(5) | -0.7(4) |
| C(12) | -0.032(2) | 0.257(2) | -0.481(1) | 4.8(9) | 4.4(8) | 3.8(8) | 0.1(7) | -0.8(7) | -0.5(6) |
| C(13) | -0.140(2) | 0.178(2) | -0.420(1) | 3.8(8) | 3.3(7) | 3.7(7) | -0.1(6) | -0.7(6) | -0.7(6) |
| H(11) | 0.086 | 0.064 | -0.374 | | | | | | |
| H(121) | -0.055 | 0.228 | -0.575 | | | | | | |
| H(122) | -0.008 | 0.358 | -0.470 | | | | | | |
| H(131) | -0.197 | 0.230 | -0.372 | | | | | | |
| H(132) | -0.183 | 0.060 | -0.445 | | | | | | |

TABELLE 7

DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad) VON V

| | | | |
|---|-----------|-------------------|-----------|
| Br(1)—Cr(1) | 260.6(2) | | |
| Br(1)—Cr(2) | 257.6(2) | | |
| Cr(1)—C(1) | 185.7(17) | C(1)—O(1) | 110.3(20) |
| Cr(1)—C(2) | 189.2(13) | C(2)—O(2) | 114.1(16) |
| Cr(1)—C(3) | 189.6(16) | C(3)—O(3) | 113.6(20) |
| Cr(1)—C(4) | 188.5(16) | C(4)—O(4) | 117.4(20) |
| Cr(1)—C(5) | 188.9(15) | C(5)—O(5) | 115.5(19) |
| Cr(2)—C(6) | 192.1(13) | C(6)—O(6) | 116.7(17) |
| Cr(2)—C(7) | 190.7(16) | C(7)—O(7) | 116.8(20) |
| Cr(2)—C(8) | 195.8(17) | C(8)—O(8) | 117.0(20) |
| Cr(2)—C(9) | 195.7(15) | C(9)—O(9) | 115.4(18) |
| Cr(2)—C(10) | 171.4(13) | C(10)—C(11) | 141.9(17) |
| C(11)—C(12) | 151.0(20) | C(11)—C(13) | 150.3(21) |
| C(12)—C(13) | 148.7(23) | | |
| Cr(1)—Br(1)—Cr(2) | 124.83(8) | Br(1)—Cr(2)—C(10) | 178.6(5) |
| Cr(2)—C(10)—C(11) | 177.7(19) | Br(1)—Cr(1)—C(1) | 177.1(5) |
| C(11)—C(12)—C(13) | 60.2(10) | C(10)—C(11)—C(12) | 119.3(12) |
| C(12)—C(13)—C(11) | 60.6(10) | C(10)—C(11)—C(13) | 117.3(11) |
| C(12)—C(11)—C(13) | 59.1(10) | | |
| Br(1)—Cr(2)—C(6) | 89.9(4) | Br(1)—Cr(1)—C(2) | 88.2(4) |
| Br(1)—Cr(2)—C(7) | 89.7(4) | Br(1)—Cr(1)—C(3) | 90.0(5) |
| Br(1)—Cr(2)—C(8) | 88.8(5) | Br(1)—Cr(1)—C(4) | 96.3(5) |
| Br(1)—Cr(2)—C(9) | 85.6(4) | Br(1)—Cr(1)—C(5) | 88.8(4) |
| Ebene C(11)—C(12)—C(13)/Ebene Cr(2)—C(6)—C(7)—C(8)—C(9) | | | 36.7 |
| Ebene C(11)—C(12)—C(13)/Ebene Br(1)—Cr(2)—C(10)—C(9)—C(6) | | | 72.7 |
| Torsionswinkel C(9)—Cr(2)/C(11)—C(12) | | | 0.7 |
| Torsionswinkel C(8)—Cr(2)/C(12)—C(13) | | | 33.4 |

linearer Abs.-koeff. 37.1 cm^{-1} . Datenreduktion sowie die Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden mit dem Syntex-XTL-System durchgeführt. Die Lage der Schweratome konnte mit MULTAN bestimmt werden, während die Lagen aller Leichtatome (einschliesslich Wasserstoffatome) anschliessenden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden konnten. Die Verfeinerung der Lage- und Temperaturparameter der Atome (alle Atome ausser Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome blieben unverfeinert) führte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit 2116 Strukturparametern zu den endgültigen R -Werten von $R1 = 0.066$ und $R2 = 0.082$ ($F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$). Tabelle 6 gibt die Lage- und Temperaturparameter von V an. Figur 1 zeigt die Geometrie von V und Tabelle 7 enthält die wichtigsten Abstände und Winkel.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass das *trans*-Bromotetracarbonylchromcyclopropylcarbin-Fragment über das Bromatom mit dem Pentacarbonylchrom-Gerüst verknüpft ist. Die Bindungslängen der äquatorialen Carbonylgruppen des $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Teiles sind mit 189.1 pm (gemittelt) nur geringfügig kürzer als in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ beobachtet (190.9 pm [6]). Die axiale Carbonylgruppe hingegen weist mit 185.7(17) pm eine starke Verkürzung auf. Übereinstimmend hiermit zeigt ein Vergleich der beiden Br—Cr-Bindungen, dass der Abstand des Bromatoms zum Chromatom des $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gerüsts mit 260.2(2) pm signifikant länger als zum Chromatom des Carbinteiles mit 257.6(2) pm ist. In

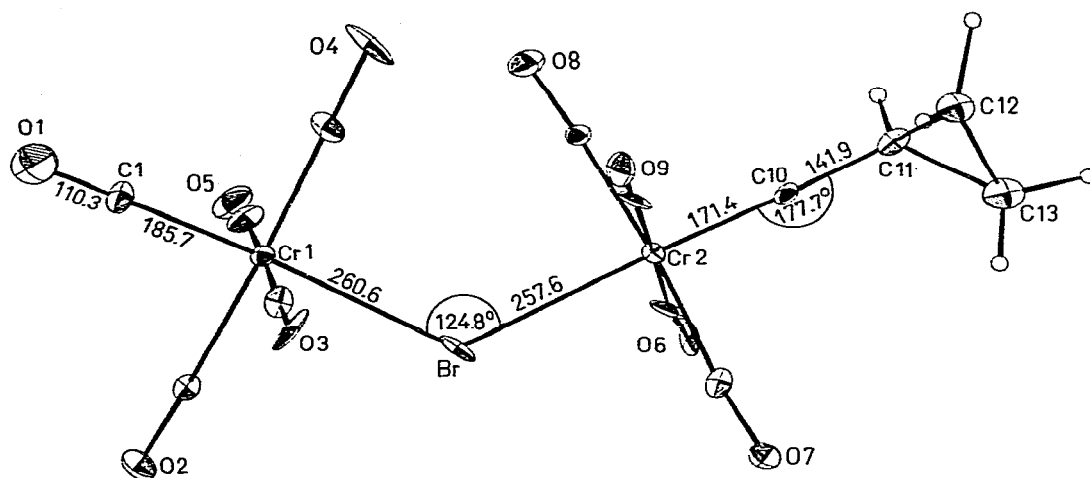


Fig. 1. Die Geometrie von V.

unverbrückten Tetracarbonylcarbinkomplexen wurden Cr—Br-Abstände von 256.2 pm bis 257.7 pm beobachtet [7]. Die Abwinkelung Cr(1)—Br(1)—Cr(2) entspricht mit $124.8(1)^\circ$ dem in $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{I}^-$ beobachteten Wert von $117.9(1)^\circ$ [8]. Die Carbonylgruppen im Carbinteil zeigen die erwartete Aufweitung der Bindungslängen zum Chromatom von 193.6 pm (gemittelt), wobei die Carbonylgruppen leicht aus der ebenen Anordnung zum Halogenatom hingeneigt sind. Der Chrom—Carbinkohlenstoff-Abstand liegt mit 171.4(13) pm zwischen den für Alkyl- (168 pm [9]) und Aminocarbinkomplexen (174 pm [10]) beobachteten Werten. Dementsprechend ist auch der Carbinkohlenstoff—Cyclopropylkohlenstoff-Abstand mit 141.9(17) pm verkürzt. (Zum Vergleich: Abstand $\text{C}_{\text{Cyclopr}}-\text{R}$ mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CN}$ in 1,1-Dichloro-2,2-diphenyl-cyclopropan 150.0 pm [11] und in 1,1,2,2-Tetracyanocyclopropan 144.6 pm [12]). Die Abweichung des $\text{M}-\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{C}_{\text{Cyclopr}}$ -Teiles aus der linearen Anordnung beträgt dabei 2.9° .

Die C—C-Bindungslängen des Cyclopropylrestes weisen im Rahmen der Standardabweichungen keine signifikanten Differenzen auf, doch ist zu erkennen, dass die endständige Bindung C(12)—C(13) mit 148.7(23) pm geringfügig gegenüber den beiden anderen Abständen C(11)—C(12) 151.0(20) pm und C(11)—C(13) 150.3(21) pm verkürzt ist. Diese Veränderung der Bindungslängen gegenüber denen des freien Cyclopropanes mit 150.9 pm [13] entspricht dem für π -Akzeptor-Substituenten erwarteten Trend, d.h. Verkürzung der dem Substituenten gegenüberliegenden Bindung im Vergleich zu den benachbarten Bindungen [14]. Die Bindungsachse C(11)—C(12) liegt dabei in der untersuchten Verbindung V in der Ebene aus zwei äquatorialen Carbonylgruppen und der Br—Cr—C_{Carbin}-Achse, wobei die Cyclopropylgruppe mit dieser Ebene einen Winkel von 72.7° einschließt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 283B vermessen. Für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren fand ein Jeol C60HL mit Tieftemperatureinrichtung Verwendung. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren; die Werte sind unkorrigiert.

(1) Darstellung von I und II

Zu 35 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$, suspendiert in 200 ml Ether, gibt man bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 35 mmol Cyclopropyllithium in Ether. Nach 2 h wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur entfernt. Das Lithiumacylmetallat löst man in 100 ml CH_2Cl_2 . Unter Eiskühlung und starkem Rühren werden 45 mmol $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ zugegeben. Nun engt man im Vakuum bis zur Trockene ein und extrahiert den Carbenkomplex mit Pentan. Die Pentanlösung wird über Kieselgel filtriert, auf 100 ml konzentriert und anschliessend auf -78°C abgekühlt. Es scheiden sich gelbe Kristalle ab, die im Hochvakuum getrocknet werden.

Ausbeute I: 5,3 g (61% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$); Fp.: 42°C Gef.: C, 45.69; H, 3.68; O, 33.04; Cr, 17.89. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cr}$ ber.: C, 45.51; H, 3.44; O, 33.10; Cr, 17.93%. Mol.-Masse 290.19.

Ausbeute II: 10.3 g (70% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$); Fp.: 48°C . Gef.: C, 31.64; H, 2.51; O, 22.74; W, 43.95. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{W}$ ber.: C, 31.64; H, 2.36; O, 22.74; W, 43.60%. Mol.-Masse 422.04.

(2) Darstellung von III

3.2 g (12 mmol) I werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -25°C tropft man 1.4 ml (14 mmol) BBr_3 zu und rührt 3 h bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wird im Hochvakuum getrocknet, in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -50°C an Kieselgel mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1/1) chromatographiert. Das Eluat der dritten, hellorangefarbenen Zone engt man auf 10 ml ein. Beim Versetzen dieser Lösung mit Pentan von -78°C fällt III aus. Die Substanz wird mit Pentan gewaschen und bei -40°C 12 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (10% bez. auf I), hellorangefarbene Nadeln Fp.: 36°C (Zers.). Gef.: C, 32.19; H, 1.76; O, 21.57; Br, 25.93; Cr, 17.28. $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{BrCr}$ ber.: C, 32.32; H, 1.68; O, 21.54; Br, 26.93; Cr, 17.50%. Mol.-Masse 297.03.

(3) Darstellung von IV

Analog der Vorschrift zur Darstellung von III werden 4.2 g (10 mmol) II mit 1.1 ml (11 mmol) BBr_3 umgesetzt. Bei der Chromatographie wird die zweite, beige gefärbte Zone aufgefangen und auf 15 ml eingengt. Versetzt man diese Lösung mit Pentan bei -78°C , so fällt IV aus. Die Substanz wird mehrmals mit Pentan gewaschen und bei -30°C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.5 g (60% bez. auf II), beige Kristalle Fp.: 38°C . Gef.: C, 22.45; H, 1.20; O, 14.79; Br, 18.66; W, 43.19. $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{BrW}$ ber.: C, 22.38; H, 1.16; O, 14.92; Br, 18.65; W, 42.87%. Mol.-Masse 428.80.

(4) Darstellung von V

(a) 3.2 g I (12 mmol) werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -25°C tropft man 1.4 ml BBr_3 (14 mmol) zu und rührt 3 h bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wird im Hochvakuum getrocknet, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und an einer kühlbaren Säule (-50°C) an Kieselgel mit Pentan/Methylenchlorid (1/1) chromatographiert. Die zweite, rote Zone wird aufgefangen, auf 30 ml eingengt und auf -78°C abgekühlt. Es scheiden sich rote Kristalle ab, die bei -40°C 12 h im Hochvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 21 g (40% bez. auf I). Das Produkt zersetzt sich bei 52°C ohne zu schmelzen. Gef.: C, 31.97; H, 1.09; O, 29.16; Br, 15.50; Cr, 20.74, ber.: C, 31.93; H, 1.02; O, 29.43; Br, 16.34; Cr, 21.27%. Mol.-Masse 488.94.

(b) 300 mg (0.12 mmol) *trans*-Bromotetracarbonyl(cyclopropylcarbin-chrom (III)) werden in 2 ml CH_2Cl_2 bei -30°C gelöst und 4 ml Pentan zugeben. Die Lösung wird im Laufe von 3 Tagen von -30 auf -78°C abgekühlt. Dabei kristallisiert V in Form roter Kristalle aus.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für eine wertvolle Sachbeihilfe, der Alexander von Humboldt Stiftung für ein Stipendium für Frau N. Hoa Tran-Huy.

Literatur

- 1 N.Q. Dao, D. Neugebauer, H. Fevrier, E.O. Fischer, P.J. Becker und J. Pannetier, *Inorg. Chem.*, eingesandt.
- 2 Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. XIII/1 S. 142, 4. Aufl., Thieme Verlag Stuttgart, 1970.
- 3 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, S. 161, Academic Press, New York und London, 1972.
- 4 C.G. Kreiter und V. Formacek, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 141.
- 5 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564; E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 6 A. Whitaker und J.W. Jeffery, *Acta Cryst.*, 23 (1967) 977.
- 7 D. Neugebauer, *Dissertation*, TU München, 1979, 81.
- 8 L.B. Handy, J.K. Ruff und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7327.
- 9 G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, *Israel J. Chem.*, 15 (1976/77) 133.
- 10 U. Schubert, D. Neugebauer, H. Fischer, A. Motsch, P. Hofmann und B.E.R. Schilling, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3349.
- 11 J.W. Lauher und J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 561.
- 12 J.T. Lemley, P.M. Skarstadt und R.E. Hughes, *Acta Cryst. B*, 32 (1976) 35.
- 13 O. Bastiansen, F.N. Fritsch und K. Hedberg, *Acta Cryst.*, 17 (1964) 538.
- 14 (a) R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 2907; (b) H. Günther, *ibid.*, (1970) 5173; (c) R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6941; (d) F.H. Allen, *Acta Cryst. B*, 36 (1980) 81.