

Ernst Otto Fischer und Rudolf Aumann

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XI<sup>1)</sup>

## Über die Darstellung von *cis*-M(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Methoxy-organylcarmenmetall-tetracarbonyl-Komplexen (M = P, As, Sb) des Chroms, Molybdäns und Wolframs aus den M(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Metall-pentacarbonylen durch CH<sub>3</sub><sup>⊖</sup>/CH<sub>3</sub><sup>⊕</sup>-Addition

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 30. September 1968)

Bei der Umsetzung einiger monosubstituierter P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-, As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>- und Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Metallpentacarbonyle von Cr, Mo und W mit LiCH<sub>3</sub> und nachfolgender Alkylierung der Addukte mit [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub><sup>2)</sup> wurden ausschließlich *cis*-konfigurierte Carbenkomplexe der Zusammensetzung (Ligand)(CO)<sub>4</sub>Metall(Carben) erhalten. Die Ursache wird im stärkeren δ<sup>+</sup>-Charakter der C-Atome *cis*-ständiger CO-Liganden gesehen, der die Carbanionaddition lenkt.

Die Reaktion zwischen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SbW(CO)<sub>5</sub> und LiCH<sub>3</sub> führt zu keinem entsprechenden Methylmethoxycarben-Komplex, sondern zu einem Gemisch von *cis*-Phenylmethoxycarben-Komplexen. Als Hauptprodukt entsteht *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sb(CO)<sub>4</sub>WC(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Es wird gezeigt, daß die Addition von LiCH<sub>3</sub> nicht an der Carbonylgruppe, sondern am Sb erfolgt, wobei Phenyl- gegen Methylgruppen ausgetauscht werden. Das freigesetzte LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> wird an der Carbonylgruppe addiert.

Ausgangspunkt nachfolgender Untersuchungen war die Frage, ob die von uns zuerst an reinen Metallhexacarbonylen durchgeführte Carbanionaddition und nachfolgende Umwandlung der dabei entstehenden Addukte mittels Methylierung in ungeladene Carbenkomplexe des Typs (Carben)M(CO)<sub>5</sub><sup>3)</sup> auf monosubstituierte LM(CO)<sub>5</sub>-Komplexe übertragbar ist. Damit verbunden war die weitere Frage, ob die erwarteten (Carben)LM(CO)<sub>4</sub>-Komplexe spezifisch „*cis*“- oder „*trans*“-konfiguriert oder als Isomergemisch auftreten. Als LM(CO)<sub>5</sub>-Ausgangskomplexe setzten wir in Auswahl Triphenylphosphin-, Triphenylarsin- und Triphenylstibinmetall-pentacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs ein. Die erhofften (Carben)LM(CO)<sub>4</sub>-Komplexe ließen sich durch Umsetzung dieser Komplexe mit Methylithium und nachfolgende Methylierung der Lithiumsalze mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat im allgemeinen ohne Schwierigkeit gewinnen. Nur bei der Umsetzung von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SbW(CO)<sub>5</sub> ergaben sich besondere Verhältnisse.



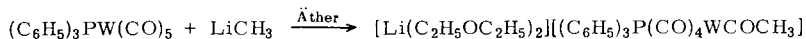
<sup>1)</sup> X. Mitteil.: B. Heckl, H. Werner und E. O. Fischer, Angew. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> R. Aumann und E. O. Fischer, Chem. Ber. 101, 954 (1968).

<sup>3)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964); Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

### 1. Umsetzung von $(C_6H_5)_3PW(CO)_5$ mit $LiCH_3$

$(C_6H_5)_3PW(CO)_5$  bildet in ätherischer Lösung mit  $LiCH_3$  ein ätherhaltiges 1:1-Addukt, welches nahezu quantitativ in gelben Kristallen aus der Reaktionsmischung auskristallisiert.



**1**

Das Addukt löst sich unzersetzt in Wasser; an Luft verändert es sich augenblicklich unter Bildung eines roten, harzartigen Körpers. Außer den Phenyl- und Ätherprotonen beobachtet man im  $^1H$ -NMR-Spektrum wie beim  $Li[(CO)_5WCOCH_3]^3$  ein von der Methylgruppe des  $LiCH_3$  herrührendes Signal.

Tab. 1.  $^1H$ -NMR-Spektrum von **1**; gesätt.  $CH_2Cl_2$ -Lösung; chem. Verschiebung in  $\tau$ , bez. auf int. TMS; Intensitäten in Klammern

$\tau$	Signalform	Zuordnung
2.66 (15)	m	P— $C_6H_5$
6.53 (8)	qu	O— $CH_2$ —
7.90 (3)	s	— $COCH_3$
8.90 (12)	t	C— $CH_3$

Da **1** gewöhnlich nicht analysenrein anfällt, weil von der Darstellung her kleine Anteile  $(C_6H_5)_3PW(CO)_5$  in den Kristallen eingeschlossen sind, wurde das  $[(CH_3)_4N]$ -Salz analysiert. Letzteres kristallisiert aus einer wäßrigen Lösung des Lithiumsalzes auf Zusatz von  $[(CH_3)_4N]Br$ . Laut NMR-Spektrum erleidet das Anion dabei keine Veränderung. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung  $[(CH_3)_4N][(C_6H_5)_3P(CO)_4WCOCH_3]$ .

Da wir uns im Rahmen unserer Untersuchungen speziell auch für die *Konfiguration* der Komplexe interessierten, versuchten wir diese auf *IR-spektroskopischem Wege* zu bestimmen.



Bei einem *cis*-konfigurierten oktaedrischen Komplex  $L_1L_2W(CO)_4$  (Punktgruppe  $C_2$ ) sollten nach gruppentheoretischer Voraussage<sup>4)</sup> vier  $\nu_{CO}$ -Schwingungen IR-aktiv sein, beim *trans*-konfigurierten Komplex (Punktgruppe  $C_{4v}$ ) nur drei. Tatsächlich beobachtet man in Lösung vier Banden (Tab. 2), die, abgesehen von der anionischen Verschiebung nach niedrigeren Wellenzahlen, den entsprechenden Banden z. B. des Komplexes  $[(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2]W(CO)_4$ <sup>5)</sup> — bei dem also sicher *cis*-Konfiguration vorliegt — sehr ähnlich sind.

<sup>4)</sup> F. A. Cotton, „Chemical Applications of Group Theory“, Wiley (Interscience), New York 1963.

<sup>5)</sup> J. Chatt und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1961, 4980.

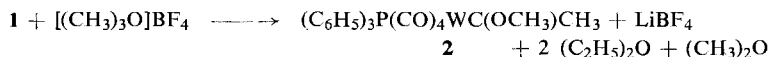
Tab. 2. IR-Vergleich *cis*-konfigurierter Komplexe

Verbindung	IR-Banden im $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich (in $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Lösung)			
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{WCOCH}_3]$	1986 st	1869 sst	1845 sst	1803 ss
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{W}(\text{CO})_4$	2016 st	1912 sh	1901 sst	1876 st

Da die Banden scharf und symmetrisch sind, nehmen wir nicht an, daß andere Banden überdeckt werden. Bleibt die Meßlösung jedoch einige Zeit bei Raumtemp. stehen, so beobachtet man drei neue Banden bei 2074 s, 1981 s, 1943 sst. Die Intensität dieser neuen Banden nimmt im Laufe der Zeit zu, während die Banden des Ausgangskomplexes verschwinden. Bei der neu entstandenen Substanz handelt es sich jedoch eindeutig um  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PW}(\text{CO})_5$ , wie aus dem IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe hervorgeht. Die Erscheinung, daß aus einem Carbenkomplex bei der Zersetzung wieder das Ausgangscarbonyl zurückgebildet wird, konnten wir in vielen Fällen beobachten.

Der IR-spektroskopische Befund beweist demnach die *cis*-Konfiguration. Es ergeben sich keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz eines *trans*-Komplexes. Eine Umlagerung von „*cis*“ nach „*trans*“ kann auf Grund des IR-Spektrums ausgeschlossen werden. Da auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein scharfes Acetylprotonensignal zeigt, während man bei einem Isomerengemisch wegen der für die beiden Komponenten zu erwartenden unterschiedlichen diamagnetischen Abschirmung der Acetylprotonen zwei Signale beobachten sollte, steht somit fest, daß kein Isomerengemisch vorliegt.

Wir führten alle weiteren Untersuchungen an den Alkylierungsprodukten der Lithiumsalze durch, da diese wegen ihrer größeren Luftstabilität und ihrer guten Löslichkeit in organischen Solventien leichter zu handhaben sind. Gibt man zu einer wäßrigen Lösung von  $[\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_2][(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{WCOCH}_3]$  (**1**) portionsweise die äquivalente Menge  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ , so scheidet sich eine orangerote, bemerkenswert luftstabile Verbindung ab, der laut Elementaranalyse die Summenformel  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{PW}$  zukommt.



Die Annahme, daß **2** das Alkylierungsprodukt von **1** ist, wird durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt (Tab. 3). Erwartungsgemäß findet man drei Signale mit einem der Verbindung **2** entsprechenden Intensitätsverhältnis.

Tab. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2**; gesätt.  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung; chem. Verschiebung in  $\tau$ , bez. auf int. TMS; Intensität in Klammern

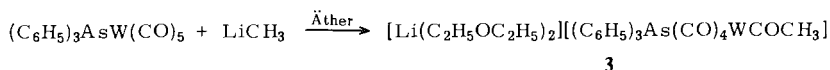
$\tau$	Signalform	Zuordnung
2.66 (15)	m	P— $\text{C}_6\text{H}_5$
6.00 (3)	s	O— $\text{CH}_3$
7.58 (3)	s (etwas verbr.)	C— $\text{CH}_3$

Die *cis*-Konfiguration des Komplexes bleibt bei der Methylierung erhalten, wie das IR-Spektrum (Tab. 6) zeigt.

Nachfolgend beschriebene Umsetzungen wurden durchgeführt, um zu prüfen, ob bei ausreichender Abschirmung der *cis*-ständigen Carbonylgruppen eine *trans*-Addition aus sterischen Gründen erzwungen werden kann.

## 2. Umsetzung von $(C_6H_5)_3AsW(CO)_5$ und $(C_6H_5)_3SbW(CO)_5$ mit $LiCH_3$

Bei der Einwirkung von  $LiCH_3$  auf  $(C_6H_5)_3AsW(CO)_5$  erhält man nahezu die gleichen Ergebnisse, wie bei der eben beschriebenen Reaktion von  $(C_6H_5)_3PW(CO)_5$ .



Das zu ca. 70% anfallende Lithiumsalz läßt sich mit  $[(CH_3)_3O]BF_4$  glatt zum gelben Carbenkomplex  $(C_6H_5)_3As(CO)_4WC(OCH_3)CH_3$  umsetzen. Letzterer wurde durch Elementaranalyse,  $^1H$ -NMR- (Tab. 5) und IR-Spektrum (Tab. 6) charakterisiert. Der Komplex weist ebenfalls *cis*-Konfiguration auf, was durch vier Banden im  $\nu_{CO}$ -Bereich belegt wird. Aus dem IR- und  $^1H$ -NMR-Spektrum ergeben sich auch hier keine Anhaltspunkte für ein Isomerengemisch. Im übrigen gleichen die Spektren weitgehend denen von **2**, jedoch findet man im NMR-Spektrum keine Verbreiterung des C—CH<sub>3</sub>-Signals (vgl. Tab. 3); dies zeigt, daß die Verbreiterung in **2** auf eine Kopplung der Methylgruppe mit dem Phosphor zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zum  $(C_6H_5)_3P$ -Komplex zerfällt die Verbindung, namentlich in Lösung, relativ leicht unter Rückbildung von Ausgangsmetallcarbonyl.

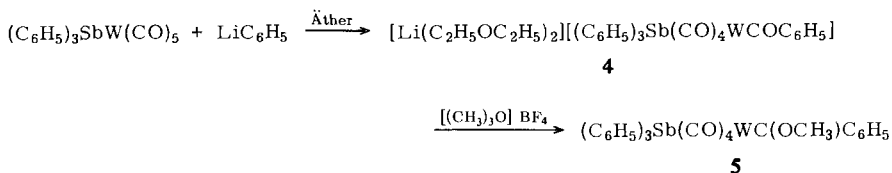
Überraschende Verhältnisse beobachtet man bei Einwirkung von  $LiCH_3$  auf  $(C_6H_5)_3SbW(CO)_5$ . Das Lithiumsalz kristallisiert in diesem Fall sehr langsam und nur unvollständig (43%) aus der Reaktionsmischung aus und zeigt außer den vom Kristalläther und den Phenylprotonen herrührenden Signalen im NMR-Spektrum keine weiteren Protonensignale (Tab. 4).

Tab. 4.  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $[Li(C_2H_5OC_2H_5)_2][(C_6H_5)_3Sb(CO)_4WCOC_6H_5]$  (**4**); gesätt.  $CH_2Cl_2$ -Lösung; chem. Verschiebung in  $\tau$ , bez. auf int. TMS; Intensitäten in Klammern

$\tau$	Zuordnung
2.66 (20)	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
6.65 (8)	—CH <sub>2</sub> —
9.03 (12)	—CH <sub>3</sub>

Durch Alkylierung des Lithiumsalzes mit  $[(CH_3)_3O]BF_4$  erhält man eine rubinrote Verbindung der Zusammensetzung  $C_{30}H_{23}O_5SbW$ , die sich gut in organischen Lösungsmitteln, jedoch nicht in Wasser löst und in festem Zustand an Luft längere Zeit beständig ist.

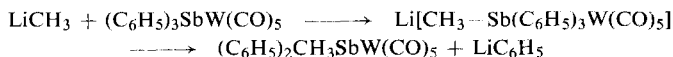
Aus dem NMR-Spektrum (gesätt.  $C_6D_6$ -Lösung) der Verbindung läßt sich entnehmen, daß sie vier Phenylgruppen ( $\tau$  2.66) und eine Methylgruppe ( $\tau$  5.97) enthält. Da wir vermuteten, daß es sich dabei um die Verbindung **5** handelt, stellten wir diese nach dem bekannten Reaktionsschema her:



Der Phenylmethoxycarben-Komplex, auf diese Weise in hoher Ausbeute zugänglich und durch Analyse, IR- (Tab. 6) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum charakterisiert, erwies sich als identisch mit der fraglichen Verbindung (Spektrenvergleich, Mischprobe).

Bei Einwirkung von LiCH<sub>3</sub> auf (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SbW(CO)<sub>5</sub> entsteht also die gleiche Substanz wie bei der Umsetzung von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SbW(CO)<sub>5</sub> mit LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Dieser zunächst überraschende Sachverhalt läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß LiCH<sub>3</sub> am (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sb-Rest rascher als an der Carbonylgruppe addiert wird.



Das salzartige Addukt, das fünffach koordiniertes Antimon enthält, zerfällt offensichtlich spontan unter Abspaltung von LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>6)</sup>. Daß nicht nur eine Phenylgruppe substituiert wird, sondern *Zweit*substitution stattfindet, und zwar rascher stattfindet als die Erstsitution, kann aus der Produktanalyse gefolgert werden. Da das isolierte **4** nur aus der Addition von LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> an (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SbW(CO)<sub>5</sub> hervorgegangen sein kann, muß ein großer Teil des (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SbW(CO)<sub>5</sub> unverändert bleiben, während die eingesetzte äquivalente Menge LiCH<sub>3</sub> vollständig reagiert. Das (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sb-Addukt läßt sich auf Grund seiner guten Kristallisationseigenschaften aus der Reaktionsmischung abtrennen. In Lösung bleiben die schlecht kristallisierenden, gemischten Phenyl-methyl-stibin-Komplexe.

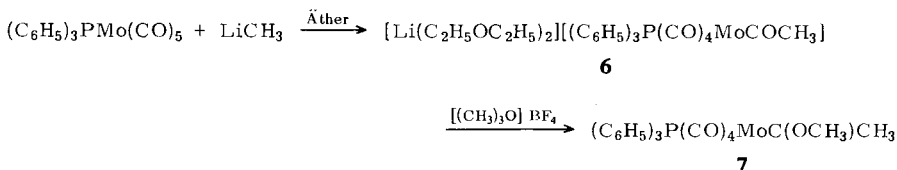
Aus dem IR-Spektrum der Verbindung geht hervor (Tab. 6), daß wie bei allen anderen hier untersuchten Carbenkomplexen *cis*-Konfiguration vorliegt.

Da die Vergrößerung des Liganden in unserem Fall ohne Einfluß auf die Konfiguration der entstehenden Komplexe blieb und lediglich mit zunehmender Ligandengröße ein Austausch der Phenylgruppen des Liganden gegen Methylgruppen in den Vordergrund trat, versuchten wir eine eventuelle Änderung der Konfiguration durch Verkleinerung des Zentralmetalls zu erreichen. Wir führten diese Untersuchung an (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P-Komplexen durch, da wir bei diesen einen Ligandenaustausch am wenigsten zu befürchten hatten.

### 3. Umsetzung von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PMo(CO)<sub>5</sub> und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PCr(CO)<sub>5</sub> mit LiCH<sub>3</sub>

Die Reaktion von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PMo(CO)<sub>5</sub> mit LiCH<sub>3</sub> verläuft wie beim (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PW(CO)<sub>5</sub>. Der bei der Alkylierung des nahezu quantitativ erhaltenen Lithiumsalzes mit [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> entstehende gelborangefarbene Carbenkomplex ist im Gegensatz zum (CO)<sub>5</sub>MoC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub><sup>3)</sup> sehr stabil.

<sup>6)</sup> Vgl. M. Schlosser, T. Kadibelban und G. Steinhoff, Angew. Chem. **78**, 1018 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 968 (1966).



Die IR- (Tab. 6) und NMR-Spektren (Tab. 5) sind denen des entsprechenden Wolframkomplexes sehr ähnlich. Eine Konfigurationsänderung konnte auch hier nicht beobachtet werden.

Etwas unübersichtlicher verläuft die Umsetzung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCr}(\text{CO})_5$  mit  $\text{LiCH}_3$ . Aus dem Ansatz kristallisiert nur die Hälfte der theoretisch erwarteten Menge Lithiumsalz, während die Mutterlauge sich braun färbt. Welche Nebenreaktion eintritt, wurde nicht aufgeklärt. Das isolierte Lithiumsalz läßt sich mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  zum orangefarbenen, sehr luftbeständigen Carbenkomplex<sup>7)</sup> umsetzen, der sich in seinen Eigenschaften und Spektren nicht wesentlich von **7** unterscheidet.

Eine am  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  durchgeführte Röntgenstrukturanalyse<sup>8)</sup> bestätigt unabhängig, daß ein *cis*-Komplex vorliegt.

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der neu dargestellten Methylmethoxycarben-Komplexe; gesätt. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung; chem. Verschiebung in  $\tau$ , bez. auf int. TMS; Intensitäten in Klammern

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$			Signalform	Zuordnung
M = Cr	M = Mo	M = W		
2.66 (5)	2.66 (5)	2.66 (5)	m	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
6.30 (1)	5.90 (1)	6.00 (1)	s	O—CH <sub>3</sub>
7.54 (1)	7.50 (1)	7.58 (1)	s (verbr.)	C—CH <sub>3</sub>
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{CO})_4\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$				
	2.66 (5)		m	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	6.01 (1)		s	O—CH <sub>3</sub>
	7.52 (1)		s	C—CH <sub>3</sub>

Tab. 6. IR-Spektren der neu dargestellten Carbenkomplexe (ν<sub>CO</sub>-Bereich; 0.1 mm Hexanlösung; LiF-Optik)

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$			$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{CO})_4\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (a)	
M = Cr	M = Mo	M = W	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{CO})_4\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (b)	
			(a)	(b)
2014 st	2024 st	2024 st	2022 st	2024 st
1927 st	1934 st	1925 st	1927 st	1937 sst
1908 st, sh	1912 st, sh	1914 st	1912 st, sh	1926 st, sh
1897 sst	1905 sst	1897 sst	1901 sst	1901 sst

st = stark; sst = sehr stark; sh = Schulter.

<sup>7)</sup> *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P(CO)<sub>4</sub>CrC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub> ist auch durch Umsetzung von (CO)<sub>5</sub>CrC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub> mit P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> erhältlich, U. Klabunde, Dissertat., Northwestern University, Evanston, Illinois 1967, sowie H. Werner und H. Rascher, Inorg. chim. Acta **2**, 181 (1968).

<sup>8)</sup> O. S. Mills und A. D. Redhouse, Chem. Commun. **1966**, 814.

## Schlußbemerkung

In allen untersuchten Fällen werden trotz ungünstigerer sterischer Bedingungen eindeutig nur *cis*-konfigurierte (Carben)LM(CO)<sub>4</sub>-Komplexe bei der Überführung von CO-Liganden der LM(CO)<sub>5</sub>-Komplexe in Carbenliganden gebildet. Überdies entsteht, wie im Falle der Umsetzung von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PW(CO)<sub>5</sub> mit LiCH<sub>3</sub> gezeigt, bereits bei der primären Salzbildung ein *cis*-konfiguriertes Anion. Diese Ergebnisse führen uns zur Anschauung, daß ein unterschiedlicher Ladungscharakter der C-Atome von *cis*- und *trans*-ständigen CO-Liganden vorliegen und für die Addition bestimmend sein muß. Zweifellos wird dabei das Methylcarbanion die stärker elektrophilen C-Atome angreifen, die sich offensichtlich in den *cis*-CO-Liganden befinden. Wir stellen uns hierzu anschaulich vor, daß ein erhöhter Doppelbindungsanteil in der Achse P(As,Sb)Ph<sub>3</sub>—M—CO<sub>trans</sub> eine erhöhte Elektronendichte in ihr bedingt, der den C-Atomen der vier *cis*-ständigen CO-Liganden vergleichsweise mehr elektropositiven Charakter beläßt, so daß bei diesen die Carbanionaddition erfolgt. Dies ist auch mit IR-Untersuchungen an einer großen Anzahl von LM(CO)<sub>5</sub>-Komplexen im Einklang, nach denen die Valenz-Kraftkonstante des axialen CO-Liganden ohne Ausnahme kleiner ist als die eines äquatorialen CO-Liganden<sup>9)</sup>. Damit deutet sich hier unseres Erachtens ein besonders interessanter Zusammenhang zwischen spektroskopischen und reaktiven Befunden an CO-Liganden an, der weiter verfolgt werden wird.

Wir danken Herrn Dozent Dr. R. D. Fischer für wertvolle Diskussionen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie die Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, unterstützten unsere Untersuchungen mit wertvollen Sachbeihilfen.

## Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden in Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren luftfrei und sorgfältig getrocknet.

1. *cis*-Triphenylphosphin-methylmethoxycarben-tetracarbonyl-wolfram(0) (2): In einem 100-ccm-Stickstoffkölbchen werden 2.00 g (3.41 mMol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PW(CO)<sub>5</sub><sup>10,11)</sup> in 50 ccm absol. Äther gelöst. Mit Hilfe einer Meßpipette setzt man bei Raumtemp. die äquiv. Menge ätherischer LiCH<sub>3</sub>-Lösung zu. Durch leichtes Umschwenken wird für gleichmäßige Durchmischung gesorgt. Aus der zunächst noch klaren, gelben Lösung fallen bereits nach wenigen Sek. gelbe, rautenförmige Kristalle aus. Man läßt zur Vervollständigung der Kristallisation 15 Min. bei Raumtemp. stehen und sammelt anschließend die Kristalle auf einer G3-Fritte.

Ausb. 2.40–2.50 g (93–97%) [Li(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>][*cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P(CO)<sub>4</sub>WCOCH<sub>3</sub>] (1).

Man löst das Lithiumsalz in 20 ccm Wasser und gibt portionsweise 0.50 g (3.38 mMol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub><sup>12,13)</sup> zu. Dabei scheidet sich augenblicklich *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P(CO)<sub>4</sub>WC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub> (2) als rotes Öl ab. Es wird in 30 ccm Äther aufgenommen, die Ätherlösung anschließend

<sup>9)</sup> F. A. Cotton, Inorg. Chem. 3, 702 (1964).

<sup>10)</sup> C. N. Matthews, T. A. Magee und J. H. Wotiz, J. Amer. chem. Soc. 81, 2273 (1959).

<sup>11)</sup> T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang und J. H. Wotiz, J. Amer. chem. Soc. 83, 3200 (1961).

<sup>12)</sup> H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J. prakt. Chem. (2) 147, 257 (1937).

<sup>13)</sup> H. Meerwein, E. Battenberg, A. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, J. prakt. Chem. (2) 154, 83 (1940).

somit abgetrennt, eingedampft und der Rückstand i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Aus Pentan erhält man orangefarbene Kriställchen vom Schmp. 111.5–113°. Ausb. ca. 1.7 g (81%, bez. auf  $(C_6H_5)_3PW(CO)_5$ ).

$C_{25}H_{21}O_5PW$  (616.3) Ber. C 48.73 H 3.43 O 12.98 P 5.03 W 29.83  
Gef. C 48.93 H 3.55 O 12.90 P 4.70 W 30.00  
Mol.-Gew. 636 und 590 (osmometr. in Benzol)

$[(CH_3)_4N][cis-(C_6H_5)_3P(CO)_4WCOCH_3]$ : Man löst 2.0 g „Lithiumsalz“ in 40 ccm Wasser und filtriert diese Lösung sofort durch eine vorbereitete G3-Fritte, die einen 0.5 cm hohen Belag Filterflocken trägt. Aus dem klaren Filtrat wird das  $[(CH_3)_4N]$ -Salz durch tropfenweise Zugabe von insgesamt 5 ccm 1 m wäbr.  $[(CH_3)_4N]Br$ -Lösung ausgefällt. Der feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert (G4-Fritte) und portionsweise mit 20 ccm Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen i. Hochvak. ist die Verbindung analysenrein. Schmp. 162–163° (Zers.).

$C_4H_{12}N[C_{24}H_{18}O_5PW$  (675.4) Ber. C 49.80 H 4.48 N 2.07 P 4.58 W 27.23  
Gef. C 49.58 H 4.50 N 1.93 P 4.80 W 27.30

2. *cis*-Triphenylarsin-methylmethoxycarben-tetracarbonyl-wolfram(0) (Analogievorschrift zu 1.): 2.00 g (3.17 mMol)  $(C_6H_5)_3AsW(CO)_5^{(8)}$  in 80 ccm absol. Äther werden mit der äquiv. Menge  $LiCH_3$  umgesetzt. Es kristallisieren 1.7 g (67%) des gelben, diamagnetischen Adduktes  $[Li(C_2H_5OC_2H_5)_2][cis-(C_6H_5)_3As(CO)_4WCOCH_3]$  (3) aus. Das Lithiumsalz wird in 20 ccm Wasser gelöst und sofort mit 0.35 g (2.36 mMol)  $[(CH_3)_3O]BF_4$  methyliert. Nach dem Umkristallisieren aus Pentan erhält man den Carbenkomplex *cis*- $(C_6H_5)_3As(CO)_4WC(OCH_3)CH_3$  in gelben Kriställchen vom Schmp. 116–118°.

$C_{25}H_{21}AsO_5W$  (660.2) Ber. C 45.48 H 3.21 O 12.12 W 27.85  
Gef. C 45.90 H 3.30 O 12.00 W 28.00

### 3. *cis*-Triphenylstibin-phenylmethoxycarben-tetracarbonyl-wolfram(0) (5)

a) Durch Umsetzung von  $(C_6H_5)_3SbW(CO)_5$  mit  $LiCH_3$  (Analogievorschrift zu 1.): Eine Lösung von 4.00 g (5.9 mMol)  $(C_6H_5)_3SbW(CO)_5$  in 50 ccm absol. Äther wird bei 0° unter lebhaftem Rühren langsam mit 5.9 mMol  $LiCH_3$  umgesetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei dunkelrot; im Verlauf einer Stde. kristallisieren ca. 2.3 g (43%) des gelben, diamagnetischen Komplexes  $[Li(C_2H_5OC_2H_5)_2][cis-(C_6H_5)_3Sb(CO)_4WCOC_6H_5]$  (4) aus. Das Salz wird, wie unter 1. beschrieben, mit 0.40 g (2.70 mMol)  $[(CH_3)_3O]BF_4$  zum *cis*- $(C_6H_5)_3Sb(CO)_4WC(OCH_3)C_6H_5$  (5) umgesetzt. Der Carbenkomplex kristallisiert beim Kühlen aus Pentan in rubinroten Kristallblättchen vom Schmp. 125–129° aus.

$C_{30}H_{23}O_5SbW$  (769.2) Ber. C 46.84 H 3.02 O 10.40 Sb 15.83 W 23.90  
Gef. C 46.79 H 3.09 O 10.40 Sb 15.20 W 24.30

b) Durch Umsetzung von  $(C_6H_5)_3SbW(CO)_5$  mit  $LiC_6H_5$  (Analogievorschrift zu 1.): 2.00 g (2.96 mMol)  $(C_6H_5)_3SbW(CO)_5^{(8)}$  in 30 ccm absol. Äther werden bei Raumtemp. mit der äquiv. Menge ätherischer  $LiC_6H_5$ -Lösung umgesetzt. Nach kurzer Zeit kristallisieren 1.9 g (71%)  $[Li(C_2H_5OC_2H_5)_2][cis-(C_6H_5)_3Sb(CO)_4WCOC_6H_5]$  (4) aus. Bei der Alkylierung mit 0.35 g (2.36 mMol)  $[(CH_3)_3O]BF_4$  erhält man den rubinroten Carbenkomplex *cis*- $(C_6H_5)_3Sb(CO)_4WC(OCH_3)C_6H_5$  (5, vgl. a)), der anschließend aus Pentan umkristallisiert wird.

4. *cis*-Triphenylphosphin-methylmethoxycarben-tetracarbonyl-molybdän(0) (7) (Analogievorschrift zu 1.): 2.00 g (4.02 mMol)  $(C_6H_5)_3PMo(CO)_5^{(8)}$  in 100 ccm absol. Äther werden mit der äquiv. Menge  $LiCH_3$  umgesetzt. Die Lösg. färbt sich augenblicklich gelb, wobei 2.3 g (85%)  $[Li(C_2H_5OC_2H_5)_2][cis-(C_6H_5)_3P(CO)_4MoCOCH_3]$  (6) auskristallisieren. Das „Lithium-



salz“ wird mit 0.55 g (3.72 mMol)  $[(CH_3)_3O]BF_4$  zu *cis*-( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>P(CO)<sub>4</sub>MoC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>(7) methyliert. Aus Pentan erhält man den Komplex in gelborangefarbenen Kristallen vom Schmp. 104–106°.

$C_{25}H_{21}MoO_5P$  (528.4) Ber. C 56.85 H 4.01 Mo 18.16 O 15.14 P 5.86  
 Gef. C 56.85 H 4.03 Mo 18.30 O 15.40 P 5.40  
 Mol.-Gew. 531 (osmometr. in Benzol)

5. *cis*-Triphenylphosphin-methylmethoxycarben-tetracarbonyl-chrom(0) (Analogievorschrift zu 1.): 3.00 g (6.61 mMol) ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>PCr(CO)<sub>5</sub><sup>8)</sup> in 30 ccm absol. Äther werden bei 0° mit der äquiv. Menge LiCH<sub>3</sub> umgesetzt. Die Lösung färbt sich braun. Im Verlauf von 5–10 Min. fallen gelbe Kristalle aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt und danach filtriert. Man erhält ca. 2.0 g (48%)  $[Li(C_2H_5OC_2H_5)_2][cis-(C_6H_5)_3P(CO)_4CrCOCH_3]$ . Das Lithiumsalz wird mit 0.50 g (3.38 mMol)  $[(CH_3)_3O]BF_4$  methyliert. *cis*-( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>P(CO)<sub>4</sub>CrC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub> kristallisiert aus Pentan in roten Säulen vom Schmp. 107–108° (Zers.) aus.

$C_{25}H_{21}CrO_5P$  (484.4) Ber. C 62.00 H 4.37 Cr 10.74 O 16.50 P 6.40  
 Gef. C 62.17 H 4.58 Cr 10.73 O 16.70 P 5.80  
 Mol.-Gew. 486 (osmometr. in Benzol)

[456/68]