

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LIV¹⁾

Synthese von Übergangsmetall-carbonyl-ylid-Komplexen aus Übergangsmetall-carbonyl-carben-Komplexen

Fritz Roland Kreißl, Ernst Otto Fischer*, Cornelius Gerhard Kreiter und Helmut Fischer

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 14. Dezember 1972

Durch Umsetzung sekundärer und tertiärer Alkylphosphine PX_3 [$X_3 = (CH_3)_3, (C_2H_5)_3, (n-C_4H_9)_3, (CH_3)_2H$] mit den (Alkoxy-carben)- bzw. (Alkylthiocarben)pentacarbonyl-Komplexen von Chrom(0) und Wolfram(0), $(CO)_5Cr[C(OCH_3)C_6H_5]$, $(CO)_5W[C(OCH_3)CH_3]$ und $(CO)_5W[C(SCH_3)CH_3]$, bei tiefen Temperaturen wurden unter Addition der Phosphine an das Carbenkohlenstoffatom entsprechende Ylid-pentacarbonylmetall-Komplexe $(CO)_5M[C(PX_3)(YCH_3)(Z)]$ ($M = Cr, W; Y = O, S; Z = CH_3, C_6H_5$) erhalten. Die Strukturen der schwach gelblichen, diamagnetischen, z.T. sehr thermolabilen Verbindungen wurden durch Analyse, IR-, NMR- und Massenspektren gesichert. Die partielle thermische Reaktion von $(CO)_5Cr[C(P(CH_3)_2H)(OCH_3)(C_6H_5)]$ in Aceton zu $(CO)_5Cr\{P(CH_3)_2[CH(OCH_3)(C_6H_5)]\}$ wurde nachgewiesen.

Transition Metal Carbene Complexes, LIV¹⁾

Synthesis of Transition Metal Carbonyl Ylide Complexes from Transition Metal Carbonyl Carbene Complexes

Secondary and tertiary alkylphosphines PX_3 [$X_3 = (CH_3)_3, (C_2H_5)_3, (n-C_4H_9)_3, (CH_3)_2H$] react with (alkoxy-carbene)- or (alkylthiocarbene)pentacarbonyl complexes of chromium(0) and tungsten(0), $(CO)_5Cr[C(OCH_3)C_6H_5]$, $(CO)_5W[C(OCH_3)CH_3]$ and $(CO)_5W[C(SCH_3)CH_3]$, at low temperatures to give the corresponding ylidenpentacarbonylmetal complexes $(CO)_5M[C(PX_3)(YCH_3)(Z)]$ ($M = Cr, W; Y = O, S; Z = CH_3, C_6H_5$) under addition of the phosphines to the carbene carbon atom. The structures of the pale yellow, diamagnetic, and partially very thermolabile compounds were established by analysis, i.r., n.m.r., and mass spectra. The partial thermal conversion of $(CO)_5Cr[C(P(CH_3)_2H)(OCH_3)(C_6H_5)]$ in acetone was shown to yield $(CO)_5Cr\{P(CH_3)_2[CH(OCH_3)(C_6H_5)]\}$.

Alkoxy-carben-Komplexe reagieren mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen, Thiolen und Selenolen unter Abspaltung von Alkohol zu den entsprechenden Amino-²⁾, Thio-^{2,3)} und Seleno-⁴⁾carben-Komplexen. Ausgangspunkt unserer

¹⁾ LIII. Mittel.: M. D. Cooke und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.

²⁾ U. Klabunde und E. O. Fischer, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7147 (1967).

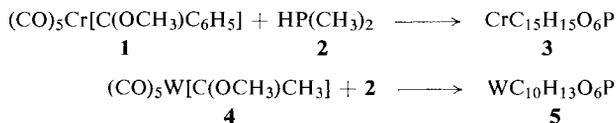
³⁾ E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter und J. Müller, Chem. Ber. **105**, 150 (1972).

⁴⁾ E. O. Fischer und G. Kreis, unveröffentlichte Arbeiten.

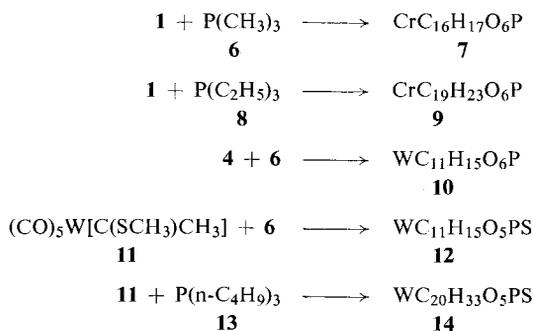
Untersuchungen war die Frage, ob in der gleichen Weise auch sekundäre Alkylphosphine unter Alkoholabspaltung Phosphinocarben-Komplexe bilden. Die Reaktion von tertiären Phosphinen mit Alkoxy-carben-Komplexen bei höheren Temperaturen ist bereits eingehend untersucht worden⁵⁾. Es zeigte sich dabei, daß Phosphine sowohl eine Carbonylgruppe als auch den Carbenliganden verdrängen können. Zur Vermeidung solcher Substitutionsreaktionen schien es zweckmäßig, bei tieferen Temperaturen zu arbeiten. Diese Bedingungen sollten auch, falls Dialkylphosphine wie die homologen Dialkylamine mit Alkoxy-carben-Komplexen reagieren, zu einer Beschleunigung der Reaktion führen⁶⁾.

Präparative Ergebnisse

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) bzw. Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)wolfram(0) (**4**) wurden mit Dimethylphosphin (**2**) in Pentan bei tiefen Temperaturen umgesetzt⁷⁾. Die erhaltenen Produkte wiesen völlig unerwartet Summenformeln auf, die einfachen 1:1-Carbenkomplex-Phosphin-Addukten entsprachen.



Da offensichtlich nicht die Bildung von Phosphinocarben-Komplexen unter Abspaltung von Methanol erfolgte, dehnten wir unsere Versuche auch auf tertiäre Phosphine wie Trimethylphosphin (**6**) und Triäthylphosphin (**8**) aus. Tatsächlich bildeten diese unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit Alkoxy-carben-Komplexen und dem als Beispiel gewählten Mercaptocarben-Komplex **11** ebenfalls entsprechende 1:1-Addukte. Tributylphosphin schloß sich bei letzterem an (**14**).



Sämtliche 1:1-Addukte sind schwach gelbliche bis gelbe, diamagnetische Feststoffe; in Hexan oder Benzol sind sie fast unlöslich, dagegen ist ihre Löslichkeit in Aceton oder Methylenchlorid gut. Allen ist eine ausgeprägte Thermolabilität gemein-

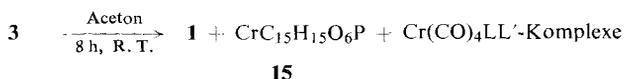
⁵⁾ H. Werner und H. Rascher, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 181 (1968).

⁶⁾ H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **28**, 367 (1971).

⁷⁾ F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **84**, 679 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 643 (1972).

sam, wobei die Instabilität in der Reihenfolge $14 < 12 < 10 < 7 < 9 < 5 < 3$ zunimmt. **3** und **5** sind nur noch unterhalb -40° gut handhabbar. Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) mit **2** bei -70° in Pentan entstand zwar ebenfalls ein gelber Niederschlag, jedoch konnte dieser wegen seiner extremen Temperaturempfindlichkeit nicht mehr befriedigend spektroskopisch untersucht und analysiert werden.

Acetonlösungen von **3** und **7** verändern bereits bei geringer thermischer Beanspruchung (8 h bei Raumtemp.) ihre Farbe von gelb nach rot. Die Zersetzungsprodukte von **3** können teilweise chromatographisch aufgetrennt werden. Neben **1** fällt in größerer Menge ein gelber, diamagnetischer Komplex mit der gleichen Summenformel $\text{CrC}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$ (**15**) wie **3** an, ferner ein vorerst nicht weiter aufgetrenntes Gemisch roter Tetracarbonylchrom-Komplexe des Typs $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{LL}'$.



Die Zusammensetzung der Thermolyseprodukte von **7** weicht von der von **3** ab. Zwar enthält das Gemisch neben **1** ebenfalls nicht auftrennbare „Tetracarbonylchrom“-Komplexe, doch kann zusätzlich auch Pentacarbonyl(trimethylphosphin)chrom(0), $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_3$, isoliert werden.

Die Strukturen und Bindungsverhältnisse der Carbenkomplex-Phosphin-Addukte wie des Umlagerungsprodukts **15** wurden, soweit möglich, mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie bestimmt.

Spektroskopische Untersuchungen

a) IR-Spektren

Bedeutsam für die Strukturaufklärung der neuartigen Carbenkomplex-Phosphin-Addukte sind zunächst die Lösungsspektren im νCO -Bereich, da sie unmittelbar die Frage nach der Zahl und geometrischen Anordnung der Carbonylliganden beantworten. Aufgrund der Thermolabilität konnten nur von **10**, **12**, **14** und dem Umlagerungsprodukt **15** Spektren erhalten werden. Bei den übrigen trat entweder sofort oder spätestens im Verlauf der Messung Zersetzung ein.

Aus der Zahl und der Intensität der νCO -Banden (vgl. Tab. 1) ist sofort ersichtlich, daß alle vier oben genannten Komplexe fünf CO-Liganden tragen, d. h. die Addition des Phosphins muß am Carbenliganden erfolgt sein. Auch **15** besitzt mithin eine intakte $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe. Wie auch schon an anderen $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexen mit einem sechsten Liganden niedriger Symmetrie beobachtet wurde, ist die für eine ideale C_{4v} -Symmetrie entartete E-Schwingung in zwei Frequenzen aufgespalten⁸⁾. Berechnet man die C—O-Kraftkonstanten für **10**, **12** und **14** nach l. c.⁸⁾, so erkennt man, wie auch anhand der A_1 -Bande, daß im Vergleich zu den Ausgangscarben-Komplexen **4** und **11** ein Ligand mit deutlich höherem Donor-Akzeptor-Verhältnis negative Ladung auf das Zentralmetall überträgt.

⁸⁾ J. B. Wilford und F. G. A. Stone, Inorg. Chem. **4**, 389 (1965).

Tab. 1. IR-Lösungsspektren von Carben- und Ylid-Komplexen sowie einem Umlagerungsprodukt im νCO -Bereich (cm^{-1}) und Kraftkonstanten (mdyn/\AA)

	A_1^2	B_1	E_1	E_2	A_1^1	k_1	k_2	k_3	k_1	k_c	k_o
$(\text{CO})_5\text{W}[(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3]^{a)}$ (4)	2073 m	1980 vw	1942 vs		1957 s	15.71	15.86		0.31		
$\text{WC}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}^{b)}$ (10)	2051 m	1950 m	1909 vs	1891 vs	1871 s	14.33	15.31	15.39		0.36	0.04
$(\text{CO})_5\text{W}[(\text{SCH}_3)_3\text{CH}_3]^{a)}$ (11)	2068 m	1983 vw	1948 vs		1948 vs	15.52	15.91		0.29		
$\text{WC}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{PS}^{b)}$ (12)	2058 m	1965 m	1908 vs	1900 vs	1873 s	14.33	15.48	15.70		0.34	0.11
$\text{WC}_{20}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{PS}^{a)}$ (14)	2059 m	1968 m	1919 vs	1911 vs	1889 vs	14.59	15.59	15.70		0.33	0.06
$\text{CrC}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}^{a)}$ (15)	2064 m	1976 vw	1939 sh	1934 vs	1947 s	15.53	15.76	15.78		0.30	0.01

a) Gemessen in n-Hexan.

b) Gemessen in Methylenchlorid, kompensiert.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren der Ausgangscarben-Komplexe, der Ylid-Komplexe sowie eines Umlagerungsprodukts. Chemische Verschiebungen
 relat. i. TMS (*c* = *cis*, *t* = *trans*)

Verbindung	Solvens	τ C ₆ H ₅	τ OCH ₃	τ PR	J	Meßtemp.
Cr(CO) ₅ [C(OCH ₃) ₂ C ₆ H ₅] (I)	Aceton-d ₆	2.40 (M, 5) 2.90 (M, 5)	5.78 (S, 3) _c 4.88 (S, 3) _f			-40°
CrC ₁₆ H ₁₇ O ₆ P (7)	Aceton-d ₆	2.68 (M, 5)	6.54 (S, 3)	7.92 (D, 9) _a	12.3 _e	-30°
CrC ₁₉ H ₂₃ O ₈ P (9)	Aceton-d ₆	2.60 (M, 5)	6.28 (S, 3)	7.52 (M, 6) _b 8.75 (M, 9) _e	11.5 _e 16.0 _f	-50°
CrC ₁₅ H ₁₅ O ₆ P (3)	Aceton-d ₆	2.68 (M, 5)	6.57 (S, 3)	7.55 (M, 3) _a 8.12 (M, 3) _a	13.7 _e 5.0 _g 12.2 _e 5.5 _g	-10°
W(CO) ₅ [C(OCH ₃) ₂ CH ₃] (4)	CDCl ₃	τ CH ₃ 6.90 (S, 3) _c 7.01 (S, 3) _f	5.53 (S, 3) _c 5.24 (S, 3) _f			0°
WC ₁₁ H ₁₅ O ₆ P (10)	Aceton-d ₆	7.90 (D, 3)	6.57 (S, 3)	8.15 (D, 9) _a	13.0 _e 24.3 _h	-25°
WC ₁₀ H ₁₃ O ₆ P (5)	Aceton-d ₆	7.78 (D, 3)	6.57 (S, 3)	8.02 (M, 3) _a 8.07 (M, 3) _a	13.4 _e 5.3 _g 13.3 _e 5.4 _g 25.8 _h	-35°
W(CO) ₅ [C(SCH ₃) ₂ CH ₃] (11)	CDCl ₃	6.40 (S, 3)	τ SCH ₃ 7.06 (S, 3)			± 0°
WC ₁₁ H ₁₅ O ₅ PS (12)	Aceton-d ₆	7.69 (D, 3)	8.01 (S, 3)	8.05 (D, 9) _a	12.5 _e 21.0 _h	+35°
CrC ₁₅ H ₁₅ O ₆ P (15)	C ₆ D ₆	τ C ₆ H ₅ 2.98 (S, 5)	τ OCH ₃ 6.97 (S, 3)			-35°
	Aceton-d ₆	2.51 (S, 5)	6.60 (S, 3)	5.20 (S, 1) _d 8.65 (D, 3) _a 8.67 (D, 3) _a	1.3 _e 7.3 _e 7.3 _e 7.3 _e <0.3 _e 7.3 _e 7.3 _e	+35°

 R: a) CH₃, b) CH₂, c) CH₂CH₃, d) CH, e) 2,7-PCCH, f) 3,7-PCCH₂CH, g) 3,7-HPCH, h) 3,7-PCCH.

b) NMR-Spektren

Die Frage, auf welche Weise sekundäre und tertiäre Alkylphosphine in den 1:1-Addukten an die Carbenliganden gebunden sind, ließ sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig beantworten (vgl. hierzu Tab. 2).

Im Spektrum des Addukts **7**, dem wohl einfachsten Komplex der Reihe, beobachtet man insgesamt drei Protonen-Signale bei τ 2.68 (M, 5), 6.54 (S, 3) und 7.92 (D, 9). Das letztgenannte ist mit 12.3 Hz aufgespalten. Die chemischen Verschiebungen, die Intensitäten und die Strukturen der Signale ergeben sofort ihre Zuordnung zu einer Phenyl-, einer *O*-Methyl- und drei identischen *P*-Methylgruppen. Bemerkenswert ist die Verschiebung des *O*-Methylsignals im Vergleich zu dem in **1**⁹⁾ um ca. 0.8 bzw. 1.7 ppm nach höheren Feldstärken. Hieraus kann unmittelbar auf eine drastische Reduzierung des Elektronenmangels am Carbenkohlenstoff und damit auf einen Abbau des hohen π -Bindungsanteils der Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung geschlossen werden. Das durch die ^{31}PCH -Kopplung aufgesplattene *P*-Methylsignal ist gegenüber **6**^{10,11)} kräftig nach niederen Feldstärken verschoben. Zusammen mit der Vergrößerung der ^{31}PCH -Kopplung von 2.7 auf 12.3 Hz spricht dies für ein vierbindiges Phosphoratom mit positiver Aufladung. Für Methylphosphonium-Ionen werden ähnlich große Kopplungskonstanten und vergleichbare chemische Verschiebungen beobachtet^{10,11)}. Um alle genannten Befunde in Einklang zu bringen, muß demnach das Addukt **7** das Phosphin an den koordinierten Carbenkohlenstoff gebunden enthalten. In Anlehnung an den üblichen Sprachgebrauch ist dann dieser Ligand am $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment als koordiniertes Trimethylphosphin(methoxyphenylmethyliden) oder Trimethylphosphin(methoxyphenylmethylid) zu bezeichnen.

		M	X ₃	Y	Z
$ \begin{array}{c} \text{PX}_3 \\ \\ (\text{OC})_5\text{M}-\text{C}-\text{YCH}_3 \\ \\ \text{Z} \end{array} $	7	Cr	(CH ₃) ₃	O	C ₆ H ₅
	10	W	(CH ₃) ₃	O	CH ₃
	12	W	(CH ₃) ₃	S	CH ₃
	3	Cr	(CH ₃) ₂ H	O	C ₆ H ₅
	5	W	(CH ₃) ₂ H	O	CH ₃
	9	Cr	(C ₂ H ₅) ₃	O	C ₆ H ₅
	14	W	(n-C ₄ H ₉) ₃	S	CH ₃

Bei der Diskussion der Spektren der übrigen Carbenkomplexphosphin-Addukte seien im folgenden von vornherein Ylidkomplex-Strukturen zugrundegelegt. Vor allem anhand der Spektren von **10**, **12**, **5** und **3** ergibt sich, wie noch gezeigt wird, hierfür die Berechtigung. Die Komplexe **10** und **12** zeigen sehr ähnliche Spektren. Die Ylidliganden dieser Verbindungen unterscheiden sich vom Ylidliganden in **7** nur dadurch, daß der Phenylrest am Methylenkohlenstoff durch eine Methylgruppe ersetzt ist und daß in **12** anstelle der OCH₃- eine SCH₃-Gruppe vorliegt. In beiden Addukten erfahren die Signale der C-Methylgruppen kräftige Verschiebungen nach höheren Feldern, was für die Verringerung des Elektronendefizits am koordinierten

⁹⁾ E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, J. Organomet. Chem. **28**, 237 (1971).

¹⁰⁾ C. E. Griffin und M. Cordon, J. Organomet. Chem. **3**, 414 (1965).

¹¹⁾ H. Dreeskamp, H. Elser und C. Schumann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 751 (1966).

Kohlenstoffatom auch bei ihnen spricht. Zusätzlich sind die Signale mit 24.3 bzw. 21.0 Hz durch Kopplung mit dem Phosphoratom über das Methylenkohlenstoffatom hinweg aufgespalten. Dies kann als weiterer Beweis für die Bindung des Phosphins an das am Metall koordinierte Kohlenstoffatom gewertet werden. Die Kopplungskonstante ist deutlich größer als die in Phosphonium-Ionen¹⁰⁾.

Die Ylidstruktur der Carbenkomplex-Phosphin-Addukte ließ sich auch anhand des ¹³C-NMR-Spektrums von **10** sichern. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 3 den Parametern von **4** gegenübergestellt. Eine ausführliche Diskussion der ¹³C-NMR-Spektren der übrigen Ylidkomplexe wird zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

Die Zuordnung der ¹³C-Signale wurde einerseits aufgrund der chemischen Verschiebungen und relativen Intensitäten, andererseits mit Hilfe des nur teilweise protonenentkoppelten Spektrums getroffen.

Tab. 3. ¹³C-Chemische Verschiebungen von **4** und **10** relativ zu internem TMS in ppm nach tieferen Feldstärken

	<i>trans</i> - δCO	<i>cis</i> - δCO	δWC	δOCH ₃	δCCH ₃	δPCH ₃	Lösungs- mittel
$(\text{CO})_2\text{W}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ 4	-203.62	-197.60 (127.0) ^{a)}	-332.90	-69.67	-51.51		C ₆ D ₆
$(\text{CO})_2\text{W}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{P}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 10	-203.6	-203.0 (128.0) ^{a)}	-72.87 (32.0) ^{b)}	-54.42 (17.0) ^{c)}	-29.24	-7.44 (53.7) ^{b)}	CD ₃ COCD ₃

Kopplungskonstanten in Hz: ^{a)} ¹J(¹⁸³W-¹³C), ^{b)} ¹J(³¹P-¹³C), ^{c)} ³J(³¹P-¹³C).

Die Signale der CO-Liganden erscheinen im Ausgangskomplex **4** und im Addukt **10** im gleichen Bereich. Lediglich das Signal der zum Ylidliganden *cis*-ständigen CO-Liganden ist in **10** gegenüber dem korrespondierenden Signal in **4** etwas nach niedrigeren Feldstärken verschoben. Besonders aufschlußreich sind naturgemäß die Signale der ¹³C-Atome des Ylidliganden. Im Vergleich zu denen des Carbenliganden in **4** sind sie mehr oder weniger stark nach höheren Feldstärken verschoben. Die Umwandlung des koordinierten Carbenkohlenstoffes in einen koordinierten Methylenkohlenstoff macht sich in einer Verschiebung von 260 ppm bemerkbar. Neben der Umhybridisierung dürfte vor allem der stark verminderte Elektronenmangel für diese sehr drastische Verschiebung verantwortlich sein. Auch die stärkeren Abschirmungen der O- und C-Methylkohlenstoffatome in **10** weisen in diese Richtung.

Die Spin-Spin-Wechselwirkung der ¹³C-Atome mit dem ³¹P-Atom tritt in einer Aufspaltung der O- und P-Methylkohlenstoffsignale wie auch des Methylenkohlenstoffsignals in Erscheinung. Man findet Kopplungskonstanten von 17.0, 53.7 und 32.0 Hz. Die Größen der ¹J(³¹P-¹³C)-Kopplungen lassen sich gut mit denen in Phosphonium-Ionen (47.6 Hz)¹²⁾ vergleichen. In Phosphinen findet man dagegen nur ~11.0 Hz für diese Kopplung. Diese Tatsache unterstreicht eindrucksvoll die Vierbindigkeit und positive Aufladung des Phosphoratoms in **10**. In die gleiche Richtung weist auch die kleine ²J(³¹P-¹³C)-Kopplung der C-Methylgruppe, die sich nur in einer

¹²⁾ F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4940 (1969).

Verbreiterung des Signals manifestiert, und schließlich die relativ große $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung der *O*-Methylgruppe. — Die ^1H -NMR-Spektren von **9** und **14** liefern zur Struktur der Ylidkomplexe keine zusätzlichen Informationen. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Triäthylphosphinogruppe bei **9** gleichen weitgehend denen von Tetraäthylphosphoniumchlorid¹⁰⁾ und unterstreichen damit die bereits bewiesene Vierbindigkeit und positive Aufladung des Phosphoratoms. Im ^1H -NMR-Spektrum von **14** überlagern sich die *P*-*n*-Butyl-Signale und diejenigen der $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{CH}_3$ - und der SCH_3 -Gruppe zu einem Multipllett.

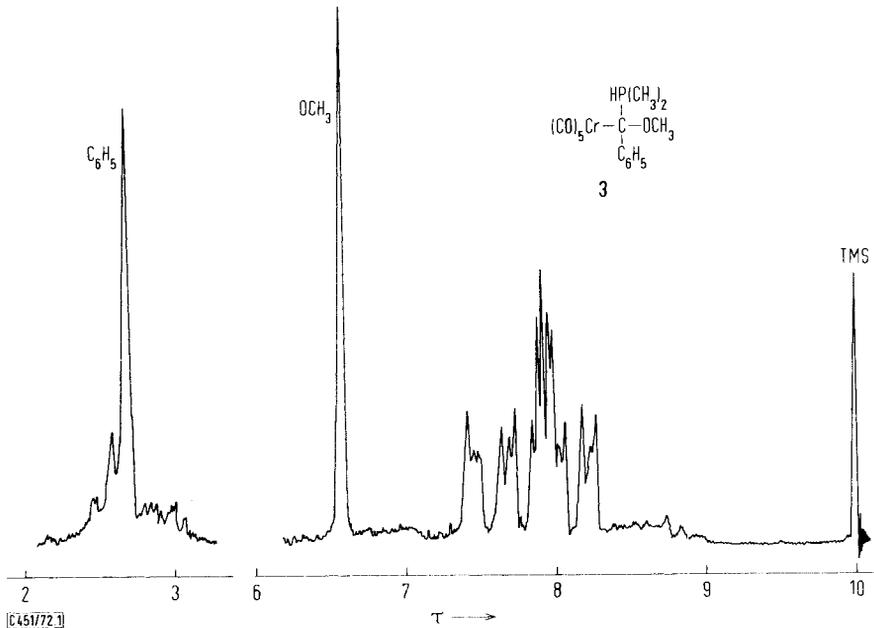
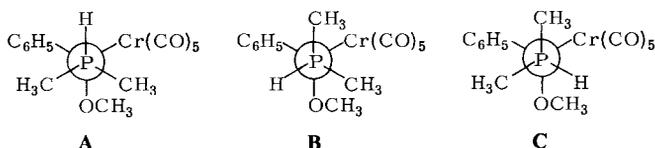


Abb. 1^{12a)} ^1H -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[dimethylphosphin(methoxyphenylmethyl)chrom in Aceton- d_6 . Chemische Verschiebungen relat. zu i. TMS

Gewisse Schwierigkeiten ergaben sich bei der Deutung der Spektren der Addukte **3** (Abb. 1) und **5**. Es war bisher nicht möglich, die PH-Protonensignale aufzufinden, obwohl sich ihre Gegenwart durch die Aufspaltung der *P*-Methylsignale und im IR-Spektrum (KBr) von **3** mit einer Bande bei 2445 cm^{-1} manifestiert. So erscheinen im Spektrum von **3** nur vier Signale bei τ 2.68 (M, 5), 6.57 (S, 3), 7.55 (M, 3) und 8.12 (M, 3), die unzweideutig der Phenyl-, der OCH_3 - und den beiden *P*-Methylgruppen zugeordnet werden können. Die magnetische Nichtäquivalenz der beiden *P*-Methylgruppen beweist das Vorhandensein einer Chiralität im Molekül¹³⁾. Die relativ große Aufspaltung der *P*-Methylsignale ist jedoch auf eine zusätzliche Bevorzugung einer sterisch günstigen Konformation — wahrscheinlich **A** — zurückzuführen.

^{12a)} Den *P*-Methylsignalen ist eine starke Absorption von $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$ überlagert.

¹³⁾ M. van Gorkom und G. E. Hall, Quart. Rev. Chem. Soc. **22**, 14 (1968).



Jedes *P*-Methylsignal ist nun durch Kopplung mit dem Phosphor- und dem *P*-Wasserstoffatom in ein Doppeldublett aufgespalten. Die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H-P-C-H}}$ und $^2J_{\text{P-C-H}}$ betragen bei **3** 5.0 und 13.7 bzw. 5.5 und 12.2 Hz und unterscheiden sich somit durchaus signifikant voneinander. Wesentlich größere Unterschiede von $^2J_{\text{P-C-H}}$ -Kopplungskonstanten zweier diastereotoper Methylenprotonen wurden beispielsweise in $\text{ClCH}_2\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ gefunden und dort mit einer bevorzugten Konformation des Moleküls erklärt¹⁴⁾. Dubletts, die den beiden *P*-Methyldoppeldubletts überlagert waren und Doppeltripletts vortäuschten, konnten auf die Gegenwart von teildeutertem **3** zurückgeführt werden. Die Acidität des *P*-Wasserstoffatoms ist offenbar so groß, daß bereits in Aceton- d_6 unter den Meßbedingungen ein H-D-Austausch stattfindet. Durch Zugabe von etwas Methanol- d_4 konnte die Konzentration an teildeutertem **3** beliebig erhöht werden (vgl. Abb. 2).

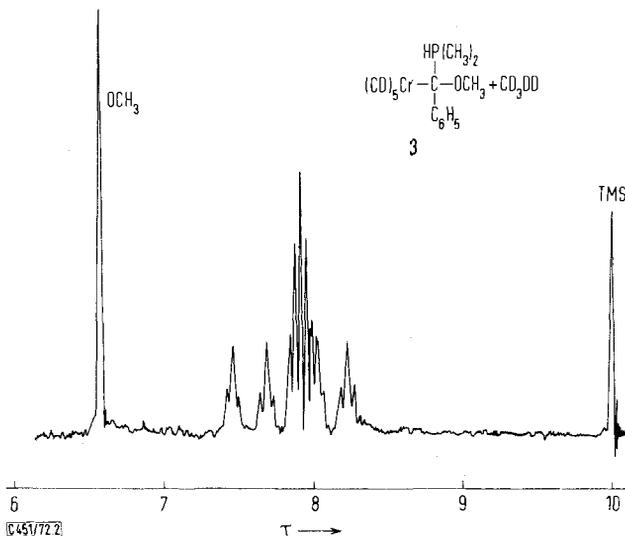


Abb. 212a). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Pentacarbonyl[*dimethyl*phosphin-(methoxyphenylmethyl)]chrom in Aceton- d_6 mit Zusatz von Methanol- d_4 .
Chemische Verschiebungen relat. zu i. TMS

Addukt **5** (Abb. 3) zeigt ein sehr ähnliches Spektrum wie **3**. Wie bei **10** und **12** ist das Methylen-Methylsignal durch Kopplung mit dem Phosphoratom mit 25.8 Hz aufgespalten. Die beiden *P*-Methylgruppen sind wieder magnetisch nichtäquivalent, doch sind die Signale nur wenig gegeneinander verschoben. Es ist zu vermuten, daß

¹⁴⁾ H. Goldwhite und D. G. Rowsell, Chem. Commun. **1968**, 1665.

nummehr die Rotameren **A** und **C** energetisch etwa vergleichbar sind, da durch den Ersatz des Phenylringes durch die Methylgruppe die sterische Hinderung im Rotameren **C** kleiner sein dürfte als in **3**. Es ist anzunehmen, daß die Konformation **B** am wenigsten begünstigt sein dürfte, da hierbei beide *P*-Methylgruppen mit dem recht großen $(\text{CO})_5\text{W}$ -Rest in sterische Wechselwirkung treten.

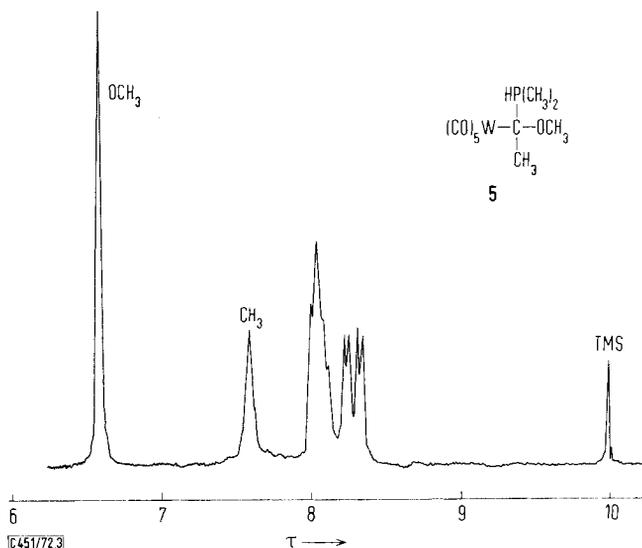


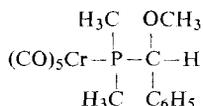
Abb. 3^{12a}). ^1H -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl[dimethylphosphin(methoxymethylmetylen)]wolfram in Aceton- d_6 . Chemische Verschiebungen relat. zu i. TMS

Die magnetische Nichtäquivalenz der *P*-Methylgruppen in **3** und **5** zeigt in beiden Komplexen die Gegenwart eines Asymmetriezentrums an¹³). Ein solches ist aber dann nur vorhanden, wenn ein koordiniertes Carbenkohlenstoffatom in ein koordiniertes Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Substituenten übergeführt wird. Damit ist ein zusätzlicher Beweis für die Ylidkomplex-Struktur von **3**, **5**, **7**, **9**, **10** und **12** erbracht.

Die Struktur des Addukt-Umlagerungsproduktes **15** konnte ebenfalls mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden. Für die Diskussion ist ein Vergleich der Spektren in Benzol- d_6 und Aceton- d_6 von Nutzen. Wie aus Tab. 2 zu entnehmen, beobachtet man insgesamt je 5 Signale, die einer Phenyl-, einer OCH_3 - und zwei nicht-äquivalenten *P*-Methylgruppen zugeordnet werden können. Ferner wird noch ein Signal entsprechend einem Proton registriert, welches in Benzol- d_6 mit 1.3 Hz aufgespalten ist, wogegen in Aceton- d_6 diese Aufspaltung nicht mehr nachgewiesen und daher mit <0.3 Hz angenommen werden kann.

Jedes *P*-Methylsignal ist durch Kopplung mit dem Phosphoratom in ein Dublett mit 7.3 Hz aufgespalten. Die im Ausgangskomplex **3** beobachtete H-P-C-H-Kopplung tritt nicht mehr auf, d.h. das *P*-Wasserstoffatom muß nunmehr in eine andere Position gewandert sein. Es erscheint nunmehr bei τ 5.90 bzw. 5.20. Die Aufspaltung

der *P*-Methylsignale entspricht in ihrer Größe der in Pentacarbonyl(trimethylphosphin)chrom(0) und würde auf eine Koordination des Liganden C₁₀H₁₅OP über das Phosphoratom hinweisen. Damit wäre auch das neue Protonensignal bei τ 5.90 bzw. 5.20 sowie die magnetische Nichtäquivalenz der beiden *P*-Methylgruppen im Einklang. Entsteht doch durch Wanderung des *P*-Wasserstoffes an den Methylenkohlenstoff ein neues Asymmetriezentrum. Das tertiäre Proton sollte in Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Phosphoratom stehen. Die kleine $^2J_{P-C-H}$ -Kopplung ist auf besondere sterische Verhältnisse zurückzuführen. Daß die Größe solcher Kopplungskonstanten in Phosphinen sehr von den sterischen Gegebenheiten abhängt, ist seit längerem bekannt¹⁵⁾. Insgesamt ergibt sich folgender Strukturvorschlag für das Umlagerungsprodukt **15**.



Diskussion

Die Bildung der Metall-Ylid-Komplexe aus Carbenkomplexen und Phosphinen deutet auf einen Lewis-Säure-Charakter der koordinierten Alkoxy- und Alkylthiocarben-Liganden hin und entspricht aber auch der Synthese von Phosphor-Yliden durch Abfangen von Dihalogen-^{16,17)}, Bis(alkylthio)-¹⁸⁾ oder Bis(phenylthio)carbenen¹⁹⁾ mittels tertiärer Phosphine. Damit ist hier auch ein neuer Weg zu Metall-Ylid-Komplexen eröffnet. Andere Ylidkomplexe wurden durch Umsetzung von Phosphor-Yliden mit Übergangsmetallcarbonylen oder Verbindungen zwei- oder dreiwertiger Metalle dargestellt, was jedoch sowohl beim Ausgangsylid als auch beim Ylid-Komplex eine beträchtliche Stabilität voraussetzt²⁰⁻²³⁾.

Der Elektronenmangel am koordinierten Kohlenstoffatom in Carbenkomplexen ist offenbar für die Bildungstendenz der Ylidkomplexe durch Addition eines Phosphins besonders wichtig. Wir fanden, daß im Gegensatz zu den Alkoxy- und Alkylthiocarbenkomplexen Aminocarbenkomplexe unter den gleichen Bedingungen nicht mit Phosphinen reagieren. Dies ist wohl auf die weniger ausgeprägte Lewis-Acidität des Carbenkohlenstoffs in Aminocarbenkomplexen zurückzuführen. ¹³C-NMR-Messungen haben gezeigt, daß in Alkoxy- und Alkylthiocarbenkomplexen ein wesentlich stärkerer Elektronenmangel und damit eine stärkere Lewis-Acidität des Carbenkohlenstoffs besteht als in vergleichbaren Aminocarbenkomplexen²⁴⁾.

15) J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, Chem. Commun. (J. Chem. Soc.) **1968**, 1469.

16) A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. Am. Chem. Soc. **84**, 854 (1962).

17) G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961).

18) D. M. Lemal und E. H. Baird, Tetrahedron Lett. **1964**, 245.

19) D. Seebach, Angew. Chem. **79**, 469 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 443 (1967).

20) H. Bock und H. tom Dieck, Z. Naturforsch. **21b**, 739 (1966).

21) P. A. Arnup und M. C. Baird, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **5**, 65 (1969).

22) C. Krüger, B. L. Barnett und Y.-H. Tsay, Angew. Chem. **83**, 915 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 841 (1971).

23) K. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, K. D. Franz und H. Hohmann, J. Organomet. Chem. **42**, C35 (1972).

24) C. G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 141 (1972).

Die Bindungsverhältnisse in den von uns synthetisierten Ylidkomplexen sollten recht ähnlich denen in $(\text{CO})_3\text{NiCH}(\text{CH}_3) - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ sein²⁵⁾, von dem eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt²⁶⁾. Die Länge der Nickel-Methylenkohlenstoff-Bindung beträgt 2,09 Å und ist damit länger als andere Nickel-Kohlenstoff-Bindungen²⁷⁾.

Der Phosphor-Methylenkohlenstoff-Abstand ist mit 1,74 Å länger als im freien Ylid, aber vergleichbar mit dem in Phosphoniumverbindungen²⁸⁾. Aus dem Bindungswinkel folgt für das koordinierte Methylenkohlenstoffatom sp^3 -Hybridisierung. Unsere $^1\text{H-NMR}$ -Befunde bezüglich der *P*-Methylsignale unterstreichen ebenfalls, daß das P-Atom positiv aufgeladen ist. Eine gewisse Parallele kann zwischen unseren Ylidkomplexen und den vor kurzem beschriebenen „Dialkylgermylen-“ und „-stannylen“-pentacarbonyl-chrom-Komplexen erkannt werden²⁹⁾. Es gelingt nämlich nicht, das am koordinierten Germanium bzw. Zinn gebundene THF zu entfernen, es sind mithin nicht MR_2 entsprechende Carbenliganden, sondern $\text{MR}_2\text{OC}_4\text{H}_8$ -Liganden entsprechend einem Ylid an das Zentralmetall gebunden. Die aus Carbenkomplexen dargestellten Ylidkomplexe sind als mögliche Modellverbindungen für die Aminolyse von Alkoxy-carbenkomplexen anzusehen. Die Vermutung scheint naheliegend, daß auch bei der Aminolyse der Primärangriff desamins in ähnlicher Weise am aciden Carbenkohlenstoff erfolgt. Der dadurch entstehende Stickstoffylidkomplex sollte ein stärker basisches Sauerstoffatom besitzen und dann offenbar rasch mit weiterem Amin zu den stabilen Aminocarbenkomplexen reagieren. Es ist plausibel, daß tertiäre Amine wohl das Primäraddukt bilden können, eine Weiterreaktion zu Aminocarbenkomplexen jedoch nicht mehr zulassen. Unsere Versuche, solche Addukte zu isolieren, haben allerdings bisher noch zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt. Man stellt zwar eine Aufhellung des Reaktionsgemisches wie bei der Addition von Phosphinen fest, auch die Bildung eines Niederschlages erfolgt, jedoch ist dieser zu labil, um eine Charakterisierung zu erlauben.

Interessant ist auch die Umlagerung von **3** in **15**. Im Gegensatz zu der Bildung von Aminocarbenkomplexen durch Abspaltung von Alkohol unter Beibehaltung der Carbenkohlenstoff-Metall- und Carbenkohlenstoff-Stickstoff-Bindung wird in **3** unter Protonenwanderung vom Phosphin- zum Methylen-Kohlenstoff die Metall-Kohlenstoff-Bindung gelöst und das entstandene Phosphin koordiniert.

Warum einerseits Aminocarben- und nicht Amin-Komplexe, andererseits Phosphin- und nicht Phosphinocarben-Komplexe gebildet werden, dürfte einmal auf der höheren Stabilität von Phosphinkomplexen im Vergleich zu Aminkomplexen beruhen. Weiterhin ist der Stickstoff in Aminocarbenkomplexen sehr gut zur Stabilisierung des koordinierten Carbenkohlenstoffes durch Ausbildung einer recht starken π -Bindung geeignet. In Phosphinocarbenkomplexen müßte das Phosphoratom auf die gleiche Weise Ladung auf den Carbenkohlenstoff übertragen. In den bisher bekannten

²⁵⁾ F. Heydenreich, Dissertation, Univ. Bonn 1971.

²⁶⁾ C. Krüger, Angew. Chem. **84**, 412 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 387 (1972).

²⁷⁾ P. W. Jolly und K. Jonas, Angew. Chem. **80**, 705 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 731 (1968).

²⁸⁾ J. J. Daly in J. D. Dunitz und J. A. Ibers, Perspectives in Structural Chemistry, Bd. 3, Wiley, New York 1970.

²⁹⁾ T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. **93**, 7090 (1971).

Phosphinocarbenkomplexen wurde aber eine solche π -Bindung nicht gefunden³⁰⁾, was mit der geringen Tendenz des dreibindigen Phosphors zur Ausbildung von Doppelbindungen im Einklang steht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn – Bad Godesberg, sowie der *Badischen Anilin- & Sodafabrik AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen. Herrn Dipl.-Chem. *W. Kalbfus* sind wir für die Aufnahmen von Massenspektren, Herrn *M. Barth* für die Durchführung der Analysen besonders verbunden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Die Aufnahmen im ν CO-Bereich wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, durchgeführt. LiF-Optik. – ^1H -NMR-Spektren: Es wurden 10–15proz. Lösungen mit einem Varian-A60 Modell, ausgerüstet mit dem Zusatz V-6040, vermessen, ^{13}C -NMR-Spektren an einem Brucker HX 90 bei 22.63 MHz aufgenommen. – Massenspektren: Atlas-CH4-Gerät, Ionenquelle TO 4 Ofen.

Darstellung der Verbindungen: Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium) und N_2 -gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. vom Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

a) Dimethylphosphin³¹⁾, Trimethylphosphin³²⁾, Triäthylphosphin³²⁾, Tributylphosphin³³⁾, Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**)³⁴⁾, Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)wolfram(0) (**4**)³⁵⁾ und Pentacarbonyl[methyl(methylthio)carben]wolfram(0) (**11**)³⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

b) *Pentacarbonyl[dimethylphosphin(methoxyphenylmethylen)]chrom (3)*: Bei -60° wird 1.0 g (16 mmol) Dimethylphosphin in 10 ml Pentan langsam zu einer Lösung von 0.73 g (2.4 mmol) **1** getropft. Die Mischung verfärbt sich sehr rasch von rot nach gelb, ein gelber Niederschlag scheidet sich aus. Man rührt noch 2 h bei -50° , filtriert anschließend bei dieser Temp. über eine G3-Fritte, wäscht den gelben Niederschlag 5 mal mit je 10 ml Pentan (-50°) aus und trocknet 10 h i. Hochvak. bei -30° . Gelbes Pulver, Ausb. ca. 0.75 g (84%, bez. auf **1**).

$\text{CrC}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$ (374.3) Ber. Cr 13.89 C 48.14 H 4.04 P 8.28
Gef. Cr 14.24 C 48.15 H 4.09 P 8.13
Mol.-Masse 374 (massenspektrometr.)

c) *Pentacarbonyl[trimethylphosphin(methoxyphenylmethylen)]chrom (7)*: Wie bei b) werden 1.12 g (3.5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**) mit 1.0 g (13.1 mmol) Trimethylphosphin umgesetzt. Aufarbeitung wie unter b). Gelbes Pulver, Ausb. ca. 1.18 g (87%, bez. auf **1**).

$\text{CrC}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{P}$ (388.3) Ber. Cr 13.39 C 49.50 H 4.41 P 7.98
Gef. Cr 13.64 C 49.91 H 4.11 P 6.87
Mol.-Masse 388 (massenspektrometr.)

³⁰⁾ E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. W. Meineke, Chem. Ber. **105**, 2558 (1972).

³¹⁾ J. Grobe, J. F. Helgerud und H. Stieraud, Z. Anorg. Allg. Chem. **371**, 123 (1969), sowie persönliche Mitteilungen von J. Grobe.

³²⁾ G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, Wiley, New York 1950.

³³⁾ W. C. Davies und W. J. Jones, J. Chem. Soc. **1929**, 33.

³⁴⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K.-H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P 29 (1969).

³⁵⁾ R. Aumann, Dissertation, Techn. Hochschule München 1967.

d) *Pentacarbonyl[triäthylphosphin(methoxyphenylmethylen)]chrom (9)*: Entsprechend b) werden 1.5 g (12.7 mmol) Triäthylphosphin mit 1.2 g (3.85 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**) zur Reaktion gebracht. Weitere Verarbeitung wie bei b). Gelbes Pulver. Ausb. ca. 1.16 g (69.9%, bez. auf **1**).

$\text{CrC}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{P}$ (430.4) Ber. Cr 12.08 C 53.03 H 5.39 P 7.20
Gef. Cr 12.35 C 53.23 H 5.39 P 6.67

e) *Pentacarbonyl[dimethylphosphin(methoxymethylmethylen)]wolfram (5)*: Bei -78° wird 1.0 g (16 mmol) Dimethylphosphin zu einer Lösung von 0.95 g (2.5 mmol) **4** gegeben, wobei augenblicklich ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Anschließend rührt man noch 3 h bei -35° und dekantiert dann. Der Komplex wird mit möglichst wenig CH_2Cl_2 bei -35° aufgenommen und die Lösung über eine G3-Kühlfritte bei dieser Temp. filtriert. Beim Übersichten der Lösung mit 40 ml Pentan bei -78° scheidet sich der Ylid-Komplex langsam aus. Das Lösungsmittel wird dekantiert und die hellgelbe Verbindung 10 h bei -35° i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 0.95 g (86%, bez. auf **4**).

$\text{WC}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{P}$ (444.0) Ber. C 27.05 H 2.95 P 6.98 Gef. C 26.67 H 2.81 P 6.49

f) *Pentacarbonyl[trimethylphosphin(methoxymethylmethylen)]wolfram (10)*: Wie bei e) werden 1.19 g (3.1 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ (**4**) mit 2.0 g (26.2 mmol) Trimethylphosphin umgesetzt. Es scheidet sich sofort ein hellgelber Niederschlag aus. Aufarbeitung wie bei e). Hellgelbes Pulver, Ausb. ca. 1.3 g (91%, bez. auf **4**).

$\text{WC}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$ (458.1) Ber. W 40.14 C 28.84 H 3.30 O 20.96 P 6.76
Gef. W 40.70 C 28.74 H 3.31 O 21.90 P 6.48

g) *Pentacarbonyl[trimethylphosphin[methyl(methylthio)methylen]]wolfram (12)*: Es werden 0.82 g (2.1 mmol) **11** in 20 ml Äther bei -78° mit 2 g (26.2 mmol) Trimethylphosphin umgesetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung schlägt rasch von rot nach gelb um. Man rührt noch 3 h bei -30° , zieht dann den Äther bei gleicher Temp. i. Hochvak. ab. Der zurückbleibende Komplex wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 bei -40° gelöst und wie unter e) weiterverarbeitet. Gelbe Kristalle, welche in THF keine Leitfähigkeit zeigten. Ausb. ca. 0.7 g (72%, bez. auf **11**).

$\text{WC}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{PS}$ (474.1) Ber. W 38.78 C 27.87 H 3.19 O 16.87
Gef. W 39.10 C 27.81 H 3.24 O 16.95
Ber. P 6.53 S 6.76
Gef. P 6.65 S 6.90
Mol.-Masse 474 (massenspektrometr., bez. auf ^{184}W)

h) *Pentacarbonyl[tributylphosphin[methyl(methylthio)methylen]]wolfram (14)*: Analog e) werden 0.72 g (1.93 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3]$ (**11**) mit 0.39 g (1.93 mmol) Tributylphosphin umgesetzt. Aufarbeitung wie bei e). Gelbe Kristalle, Ausb. ca. 0.97 g (87%, bez. auf **11**).

$\text{WC}_{20}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{PS}$ (600.4) Ber. W 30.62 C 40.01 H 5.54 O 13.33
Gef. W 30.30 C 40.04 H 5.53 O 14.10
Ber. P 5.16 S 5.34
Gef. P 5.18 S 5.40

i) *Zersetzung von Pentacarbonyl[dimethylphosphin(methoxyphenylmethylen)]chrom (3) in Aceton*: 2.01 g (5.4 mmol) **3** werden bei -50° in 20 ml Aceton gelöst und im abgeschlossenen System 12 h bei Raumtemp. gerührt. Hierbei verfärbt sich der Kolbeninhalt von gelb nach dunkelrot. Das Gemisch wird auf einer mit Kieselgel gefüllten, mit Wasser kühlbaren

Säule (40 cm, $\varnothing = 2$ cm) chromatographiert (Laufmittel Pentan/Benzol 10:1), wobei man der Reihe nach eine rote, eine gelbe und wiederum eine rote Zone abtrennen kann. Durch Umkristallisieren aus Pentan werden die beiden ersten Zonen gereinigt.

1. Zone: $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**), rotorangefarbene Kristalle, Ausb. 360 mg (21.5%, bez. auf **3**).

$\text{CrC}_{13}\text{H}_8\text{O}_6$ (312.2) Ber. C 50.01 H 2.58

Gef. C 50.44 H 2.74 Mol.-Masse 312 (massenspektrometr.)

2. Zone: $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{CH}_3)_2[\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]\}$ (**15**), gelbe Kristalle, Ausb. 385 mg (19.3%, bez. auf **1**).

$\text{CrC}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$ (374.3) Ber. Cr 13.89 C 48.14 H 4.04 P 8.28

Gef. Cr 14.04 C 48.24 H 4.15 P 8.40

Mol.-Masse 374 (massenspektrometr.)

k) *Zersetzung von Pentacarbonyl[trimethylphosphin(methoxyphenylmethyl)]chrom (7) in Aceton*: Es werden wie bei i) 1.64 g (4.2 mmol) **7** in 20 ml Aceton bei Raumtemp. gerührt und wie unter i) aufgearbeitet. Man erhält eine gelbe und dann zwei rote Zonen, von denen nur die erstere identifiziert wurde.

1. Zone: $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CH}_3)_3$, gelbe Kristalle, Ausb. 210 mg (18.5%, bez. auf **7**). — IR (*n*-Hexan, ν_{CO} -Bereich): 2062 m, 1945 s, 1937 vs cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ τ 8.39 (D) ($^2J_{\text{PCH}}$ 8.7 Hz).

$\text{CrC}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{P}$ (268.1) Ber. Cr 19.39 C 35.84 H 3.38 P 11.55

Gef. Cr 18.95 C 35.91 H 3.49 P 11.30

Mol.-Masse 268 (massenspektrometr.)

2. Zone: $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**), rotorangefarbene Kristalle, Ausb. 150 mg (11.4%, bez. auf **7**). Identifizierung durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. — Mol.-Masse 312 (massenspektrometr.).

[451/72]