

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXVIII¹⁾**Synthese von *cis*- und *trans*-Tetracarbonyl(carben)(phosphin)-Komplexen von Chrom(0) und Wolfram(0)**

Ernst Otto Fischer* und Helmut Fischer

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

Eingegangen am 19. Oktober 1973

Bei der thermischen Umsetzung von tertiären Phosphinen PX_3 [$X_3 = (CH_3)_3, (C_2H_5)_3, (n-C_4H_9)_3, (n-C_8H_{17})_3, (i-C_3H_7)_3, (C_6H_{11})_3, (C_2H_5)_2C_6H_5, (C_6H_5)_2C_2H_5, (C_6H_5)_3, (p-C_6H_4CH_3)_3, (p-C_6H_4F)_3, (m-C_6H_4F)_3$] mit Pentacarbonyl(carben)-Komplexen von Chrom(0) und Wolfram(0), $(CO)_5Cr[C(R')R'']$ und $(CO)_5W[C(R')R'']$ ($R' = OCH_3, OC_2H_5$; $R'' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, C_6H_5$), erhält man im Temperaturbereich zwischen 60 und 80°C unter CO-Abspaltung sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Isomeren der Tetracarbonyl(carben)(phosphin)-Komplexe $(CO)_4M(PR_3)[C(R')R'']$, desgleichen bei photochemischer Reaktion bei Raumtemperatur. Bei photochemischer Umsetzung bei tiefen Temperaturen und für $R' = NH_2$ oder $NHCH_3$ fallen jedoch nur die *cis*-Verbindungen an. Die Konstitutionen der gelben bis roten, diamagnetischen Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch gesichert.

Transition Metal Carbene Complexes, LXVIII¹⁾**Synthesis of *cis*- and *trans*-Tetracarbonyl(carbene)(phosphine) Complexes of Chromium(0) and Tungsten(0)**

Thermal reaction in the range 60 to 80°C and photochemical reaction at room temperature of tertiary phosphines PX_3 [$X_3 = (CH_3)_3, (C_2H_5)_3, (n-C_4H_9)_3, (n-C_8H_{17})_3, (i-C_3H_7)_3, (C_6H_{11})_3, (C_2H_5)_2C_6H_5, (C_6H_5)_2C_2H_5, (C_6H_5)_3, (p-C_6H_4CH_3)_3, (p-C_6H_4F)_3, (m-C_6H_4F)_3$] with pentacarbonyl(carbene) complexes of chromium(0) and tungsten(0), $(CO)_5Cr[C(R')R'']$ and $(CO)_5W[C(R')R'']$ ($R' = OCH_3, OC_2H_5$; $R'' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, C_6H_5$), give under splitting off of CO *cis*- and *trans*-tetracarbonyl(carbene)(phosphine) complexes, i. e. *cis*- $(CO)_4M(PR_3)[C(R')R'']$ and *trans*- $(CO)_4M(PR_3)[C(R')R'']$. Photochemical reaction at low temperatures and in the case where $R' = NH_2$ and $NHCH_3$, yields only the *cis*-isomers. The structures of the yellow to red, diamagnetic compounds were established by analyses and spectra.

Alkoxycarben-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, mit sekundären Alkylphosphinen bei tiefen Temperaturen dagegen zu den jeweiligen Pentacarbonyl(ylid)-

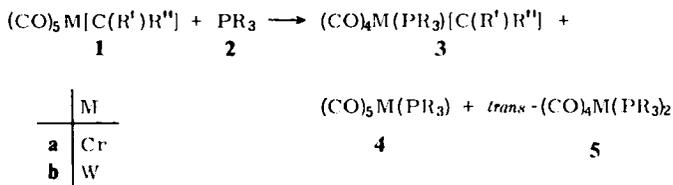
1) LXVII. Mitteil.: F. R. Kreißl und E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 183 (1974).

2) U. Klabunde und E. O. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7141 (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.

metall-Komplexen^{5,6}). Bei der Umsetzung mit tertiären Phosphinen bei höheren Temperaturen zeigte sich, daß Phosphine eine Carbonylgruppe und in geringerem Ausmaß auch den Carbenliganden verdrängen können^{7,8}).

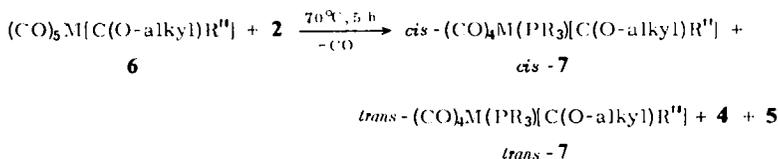


Von **3** sind theoretisch am Oktaeder zwei Isomere möglich; davon konnten zunächst nur die *cis*-Verbindungen nachgewiesen werden^{7,8}). Ziel unserer Untersuchungen war es, zu klären, ob neben den bisher aufgefundenen *cis*-Isomeren nicht doch auch die *trans*-Formen auftreten können.

Präparative Ergebnisse

Thermische Umsetzung

Bei der Reaktion von (Alkoxy-carben)pentacarbonylchrom(0) (**6a**), bzw. -wolfram(0) (**6b**) mit tertiären Phosphinen (**2**) in Hexan oder Benzol tritt im Verlauf mehrerer Stunden eine starke Farbvertiefung der Lösung von Gelb nach Rot ein. In der Reaktionsmischung lassen sich neben nicht umgesetzten Ausgangsprodukten und geringen Mengen von **4** und **5** sowohl die *cis*- als auch die *trans*-(Alkoxy-carben)tetracarbonyl(phosphin)-metall-Komplexe (*cis*-**7** und *trans*-**7**) auffinden⁹). Die Reaktionsprodukte können säulenchromatographisch bei tiefen Temperaturen aufgetrennt werden. Um die Bildung von Nebenprodukten gering zu halten und um Reaktionen von nicht umgesetztem Phosphin mit koordinierten Komplexverbindungen auf der Säule zu verhindern, ist es zweckmäßig, bei der Darstellungsreaktion **6** im Überschuß einzusetzen.



M = Cr (**a**), W (**b**)

O-alkyl = OCH₃, OC₂H₅

R'' = CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, C₆H₅

R₃ = (CH₃)₃, (C₂H₅)₃, (n-C₄H₉)₃, (n-C₈H₁₇)₃, (i-C₃H₇)₃.

(C₆H₁₁)₃, (C₂H₅)₂C₆H₅, (C₆H₅)₂C₂H₅, (C₆H₅)₃, (*p*-C₆H₄CH₃)₃.

(*p*-C₆H₄F)₃, (*m*-C₆H₄F)₃

⁵) F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. O. Fischer, Angew. Chem. **84**, 679 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 643 (1972).

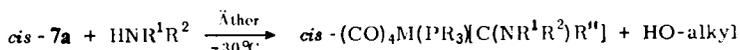
⁶) F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber. **106**, 1262 (1973).

⁷) U. Klabunde, Dissertation Northwestern University, Evanston, Illinois, USA 1967; E. O. Fischer und U. Klabunde, unveröffentlichte Arbeiten.

⁸) H. Werner und H. Rascher, Inorg. Chim. Acta **2**, 181 (1968).

⁹) E. O. Fischer, H. Fischer und H. Werner, Angew. Chem. **84**, 682 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 644 (1972).

Im Gegensatz dazu lassen sich bei den analogen Umsetzungen von (Aminomethylcarben)pentacarbonylchrom(0) oder Pentacarbonyl[methyl(methylamino)carben]chrom(0) mit Tributylphosphin im Reaktionsgemenge nicht beide Isomere, sondern nur die entsprechenden *cis*-Verbindungen nachweisen. Um jedoch große Schwierigkeiten bei der Trennung zu umgehen, führt man die Darstellung der (Aminocarben)tetracarbonyl(phosphin)chrom(0)-Produkte zweckmäßig nicht auf dem oben beschriebenen Weg durch sondern über die Aminolyse²⁾, also die Reaktion von *cis*-7a mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen bei tiefen Temperaturen.



Photochemische Umsetzung

Beim Bestrahlen von Lösungen von 6 und 2 in Benzol, Toluol oder Tetrahydrofuran erhält man bei Raumtemperatur neben 4 und 5 ebenfalls die *cis*- und *trans*-Komplexe von 7, wobei jedoch der Anteil an Zersetzungsprodukten wesentlich größer ist als bei der thermischen Darstellungsweise in Hexan. Im Gegensatz dazu fällt bei der Bestrahlung bei Temperaturen unter $-10^\circ C$ neben Zersetzungsprodukten nur *cis*-7 an. Während auf diesem Weg bei Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)wolfram(0) selbst die Einführung eines so sperrigen Liganden wie Tri-*tert*-butylphosphin als Zweitsubstituenten in den Koordinationspolyeder noch gelingt, führt der gleiche Versuch bei Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) zu nahezu quantitativem Austausch des Carbenliganden durch die Phosphingruppe unter Bildung von Pentacarbonyl-(tri-*tert*-butylphosphin)chrom(0).

Eigenschaften

Sämtliche Komplexe sind diamagnetisch, gelb bis rot gefärbt und in Benzol, Aceton und Methylenchlorid sehr gut löslich. In Hexan zeichnen sich die Trialkylphosphinderivate durch bessere Löslichkeit aus als diejenigen mit Triarylphosphin als Liganden. Weiterhin sind die *trans*-Produkte allgemein geringfügig besser löslich als ihre *cis*-Analoga.

Allen Verbindungen ist relativ geringe Luftempfindlichkeit gemeinsam. Bei der Stabilität in Bezug auf Zersetzung zeigt sich, daß die *trans*-Produkte wesentlich labiler sind als die *cis*-Verbindungen. Sie müssen daher bei tiefen Temperaturen gelagert werden. Besondere Labilität weisen die *trans*-Verbindungen mit Wolfram als Zentralmetall und diejenigen mit *p*-substituierten Triphenylphosphinen als Zweitsubstituenten auf. Sie konnten daher, zum Teil auch wegen ihrer geringen Ausbeuten, bisher noch nicht analysenrein dargestellt werden.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Von besonderer Bedeutung für die Aufklärung der Struktur der Tetracarbonyl(carben)(phosphin)metall-Komplexe waren die Lösungsspektren im νCO -Bereich. Ein Raman-Spektrum diente als zusätzliche Informationsquelle bei der Zuordnung der IR-Banden.

Die *trans*-Komplexe zeigen im νCO -Bereich in Hexan neben einer sehr starken und breiten Bande zwischen 1885 und 1905 cm^{-1} noch zwei Absorptionen sehr geringer Intensität in den Bereichen von 1930 bis 1947 cm^{-1} und 2004 bis 2015 cm^{-1} . Ein im Falle von *trans*-Tetracarbonyl(isopropylmethoxycarben)(tributylphosphin)chrom(0) zusätzlich aufgenommenes Raman-Spektrum (in Hexan) weist zwei intensive νCO -Banden bei 1932 und 2004 cm^{-1} auf. Polarisationsmessungen ergeben, daß es sich bei beiden Linien um Absorptionen totalsymmetrischer Schwingungen handeln muß. Dieses schwingungsspektroskopische Bild steht mit einer D_{4h} -Symmetrie des lokalen Metallcarbonylgerüsts im Einklang, wie sie bei Molekülen des Typs $(\text{CO})_4\text{ML}_2$ auftritt, bei denen aufgrund gruppentheoretischer Überlegungen eine CO-Streckschwingung infrarot- und zwei Raman-aktiv sein sollten^{10,11}). Andererseits sind bei einem Molekül des Typs $(\text{CO})_4\text{ML}^1\text{L}^2$ mit voneinander deutlich verschiedenen Liganden L^1 und L^2 (Punktgruppe C_{4v}) zwei infrarotaktive¹²) und drei Raman-aktive Banden zu erwarten. Die tatsächlich aufgefundenen Absorptionen weisen somit auf große Ähnlichkeiten im σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis und in der Raumbeanspruchung der beiden Liganden Phosphin und Carben hin.

Bei den Komplexen der *cis*-Reihe beobachtet man in allen Fällen vier νCO -Banden. Dies steht sowohl mit C_{2v} - als auch mit C_s -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts im Einklang, jedoch kann in Anlehnung an die bei den *trans*-Verbindungen gemachten Beobachtungen in guter Näherung die Unterschiedlichkeit der beiden Liganden Phosphin und Carben vernachlässigt und dem Molekül C_{2v} -Symmetrie zugeordnet werden. Die Wellenzahlen und die Intensitäten der νCO -Absorptionen, ihre Zuordnung sowie die mit Hilfe der Cotton-Kraihanzelschen angenäherten Säkulargleichungen¹⁰) berechneten Kraftkonstanten sind für die *trans*- und *cis*-Komplexe in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Stellt man einige der in Tab. 2 aufgeführten IR-Daten denen einzelner, bereits früher dargestellter *cis*-Tetracarbonyl(carben)(phosphin)chrom(0)- und -wolfram(0)-Verbindungen gegenüber^{7,8}), so ergibt sich eine im Rahmen der Fehlergrenzen weitgehende Übereinstimmung der Daten. Gleiches gilt für die Farben und die Schmelzpunkte.

Ein Vergleich von CO-Kraftkonstanten analog gebauter Verbindungen ergibt:

a) Bei Konstanz des Carbenliganden und des Zentralmetalls nehmen die CO-Kraftkonstanten mit zunehmender Basizität des Phosphins (Trimethylphosphin \rightarrow Tricyclohexylphosphin, Tris-(*m*-fluorphenyl)phosphin \rightarrow Diäthylphenylphosphin) sowohl in der Reihe der *cis*- als auch der *trans*-Verbindungen ab.

b) Verändert man nur den Carbenliganden, so beobachtet man ebenfalls mit steigendem σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis ein Absinken der Werte der CO-Kraftkonstanten.

c) Die Differenzen der k_1 -, bzw. k_2 -Werte sind wegen der kleinen Basizitätsunterschiede nur sehr gering.

¹⁰) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

¹¹) L. E. Orgel, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).

¹²) D. K. Huggins und H. D. Kaesz, Progress in Solid-State Chemistry, S. 417, Pergamon Press, New York 1964.

Tab. 1. IR-Lösungsspektren der *trans*-(CO)₄Cr(PR₃)₂C(R')R''-Komplexe (*trans*-7) in Hexan (in cm⁻¹) und CO-Kraftkonstanten (in mdyn/Å)

Phosphinligand PR ₃	Carbenligand C(R')R''	A _{1g}	B _{1g}	E _u	k ₂	k ₁
P(CH ₃) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2008 vw	1936 vw	1891 vs, br	15.14	0.35
P(C ₂ H ₅) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2008 vw	1934 vw	1890 vs, br	15.11	0.34
P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2006 vw	1933 vw	1889 vs	15.10	0.34
P(n-C ₈ H ₁₇) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2007 vw	1934 vw	1890 vs	15.11	0.34
P(i-C ₃ H ₇) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2005 vw	1930 vw	1894 vs	15.05	0.28
P(C ₆ H ₁₁) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2005 vw	1930 vw	1893 vs	15.05	0.29
P(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	C(OCH ₃)CH ₃	2007 vw	1937 vw	1891 vs, br	15.16	0.35
P(C ₆ H ₅) ₂ C ₂ H ₅	C(OCH ₃)CH ₃	2009 vw	1941 vw	1897 vs, br	15.22	0.34
P(C ₆ H ₅) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2012 vw	1943 vw	1899 vs, br	15.29	0.34
P(<i>p</i> -C ₈ H ₄ CH ₃) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2010 vw	1945 vw	1898 vs, br	15.28	0.36
P(<i>p</i> -C ₈ H ₄ F) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2013 vw	1945 vw	1899 vs, br	15.29	0.36
P(<i>m</i> -C ₆ H ₄ F) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2015 vw	1947 vw	1903 vs, br	15.32	0.34
P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)C ₂ H ₅	2005 vw	1932 vw	1887 vs, br	15.08	0.35
P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)i-C ₃ H ₇	2004 vw 2002 *)	1932 vw 1931 *)	1889 vs, br	15.07	0.33
P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(OC ₂ H ₅)CH ₃	2006 vw	1933 vw	1889 vs, br	15.10	0.34

*) Raman-Spektrum.

Tab. 2. IR-Lösungsspektren der *cis*-(CO)₄M(PR₃)₂C(R')R''-Komplexe (*cis*-7) in Hexan (in cm⁻¹) und CO-Kraftkonstanten (in mdyn/Å)

M	Phosphinligand PR ₃	Carbenligand C(R')R''	A ₁ (2)	A ₁ (1)	B ₁	B ₂	k ₁	k ₂	k _i
Cr	P(CH ₃) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2009 m	1919 s	1915 s	1889 vs	14.72	15.42	0.30
Cr	P(C ₂ H ₅) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2009 m	1919 s	1911 s	1890 vs	14.76	15.41	0.33
Cr	P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2007 m	1920 s	1909 s	1889 vs	14.73	15.35	0.31
Cr	P(n-C ₈ H ₁₇) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2006 m	1918 s	1908 s	1888 vs	14.71	15.33	0.31
Cr	P(i-C ₃ H ₇) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2006 m	1918 s	1907 s	1888 vs	14.71	15.32	0.31
Cr	P(C ₆ H ₁₁) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2004 m	1916 s	1904 s	1884 vs	14.66	15.28	0.32
Cr	P(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	C(OCH ₃)CH ₃	2008 m	1919 s	1908 s	1886 vs	14.69	15.34	0.32
Cr	P(C ₆ H ₅) ₂ C ₂ H ₅	C(OCH ₃)CH ₃	2009 m	1921 m	1910 s	1891 vs	14.76	15.36	0.31
Cr	P(C ₆ H ₅) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2011 m	1924 m	1910 s, sh	1897 vs	14.85	15.37	0.32
Cr	P(p-C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2010 m	1922 m	1908 s	1896 vs	14.84	15.34	0.32
Cr	P(p-C ₆ H ₄ F) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2012 m	1927 m	1913 s	1896 vs	14.87	15.41	0.31
Cr	P(m-C ₆ H ₄ F) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2015 m	1932 m	1917 s	1901 vs	14.91	15.47	0.31
Cr	P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)C ₂ H ₅	2006 m	1915 s	1910 s	1886 vs	14.68	15.35	0.31
Cr	P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)i-C ₃ H ₇	2004 m	1913 s	1909 s	1884 vs	14.65	15.33	0.31
Cr	P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)C ₆ H ₅	2003 m	1917 m	1908 s	1887 vs	14.72	15.37	0.33
Cr	P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(OC ₂ H ₅)CH ₃	2006 m	1917 s	1908 s	1888 vs	14.71	15.33	0.31
Cr	P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(NH ₂)CH ₃	2000 m	1908 s	1894 s	1872 vs	14.49	15.16	0.33
Cr	P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(NHCH ₃)CH ₃	1996 m	1905 s	1886 s	1867 vs	14.43	15.06	0.34
W	P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2018 m	1919 s	1912 s, br	1889 vs	14.75	15.44	0.34
W	P(C ₆ H ₁₁) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2013 m	1914 s	1907 s	1883 vs	14.66	15.37	0.34
W	P(<i>tert</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	2014 m	1913 s	1903 s	1883 vs	14.68	15.33	0.35
W	P(n-C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)C ₆ H ₅	2018 m	1925 m, sh	1919 s	1890 vs	14.78	15.58	0.35

Tab. 3. ¹H-NMR-Spektren von (CO)₄M(PR₃)₂C(R')R''-Komplexen (*cis*-7 und *trans*-7). Chemische Verschiebungen relat. i. TMS
 (*c* = *cis*, *t* = *trans*)

M	Phosphinligand PR ₃	Carbenligand C(R')R''	τR'	τR''	τR	J [Hz]	Solvens	Meßtemp. °C
Cr	P(CH ₃) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>c</i> 5.98 (s, 3)	7.34 (d, 3)	8.99 (d, 9)	8 ^{a)}	[D ₈]Toluol	+60
Cr	P(CH ₃) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>t</i> 5.62 (s, 3)	7.11 (s, 3)	8.83 (d, 9)	8 ^{a)}	[D ₈]Toluol	+60
Cr	P(C ₂ H ₅) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>c</i> 6.10 (s, 3)	7.35 (d, 3)	8.8 (m, 15)	1 ^{b)}	[D ₈]Toluol	+40
Cr	P(C ₂ H ₅) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>t</i> 5.67 (s, 3)	7.12 (s, 3)	8.8 (m, 15)		[D ₈]Toluol	+40
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>c</i> 6.04 (s, 3)	7.28 (s, 3)	8.8 (m, 27)		[D ₈]Toluol	+60
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>t</i> 5.68 (s, 3)	7.14 (s, 3)	8.8 (m, 27)		[D ₈]Toluol	+60
Cr	P(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>c</i> 5.56 (s, 3)	7.06 (s, 3)	8.9 (m, 51)		[D ₆]Aceton	0
Cr	P(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>t</i> 5.35 (s, 3)	7.09 (s, 3)	8.9 (m, 51)		[D ₆]Aceton	0
Cr	P(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>c</i> 6.60 (s, 3)	7.40 (s, 3)	8.9 (m, 21)		[D ₈]Toluol	-20
Cr	P(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>t</i> 5.85 (s, 3)	7.13 (s, 3)	9.0 (m, 21)		[D ₈]Toluol	-20
Cr	P(C ₆ H ₁₁) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>c</i> 6.47 (s, 3)	7.30 (s, 3)	8.5 (m, 33)		C ₆ D ₆	+20
Cr	P(C ₆ H ₁₁) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>t</i> 5.88 (s, 3)	7.10 (s, 3)	8.5 (m, 33)		C ₆ D ₆	+20
Cr	P(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	C(OCH ₃)CH ₃	<i>c</i> 6.32 (s, 3)	7.67 (d, 3)	8.2 (m, 4)	1 ^{b)}	C ₆ D ₆	+40
					9.2 (m, 6)			
Cr	P(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	C(OCH ₃)CH ₃	<i>t</i> 5.70 (s, 3)	7.15 (s, 3)	2.9 (m, 5)		C ₆ D ₆	+40
					8.1 (m, 4)			
Cr	P(C ₆ H ₅) ₂ C ₂ H ₅	C(OCH ₃)CH ₃	<i>c</i> 5.88 (s, 3)	7.38 (s, 3)	9.1 (m, 6)		[D ₆]Aceton	0
					2.3 (m, 10)			
Cr	P(C ₆ H ₅) ₂ C ₂ H ₅	C(OCH ₃)CH ₃	<i>t</i> 5.33 (s, 3)	7.00 (s, 3)	7.6 (m, 2)		[D ₆]Aceton	0
					9.0 (m, 3)			
Cr	P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>c</i> 6.18 (s, 3)	7.49 (d, 3)	2.3 (m, 10)		[D ₆]Aceton	0
					7.6 (m, 2)			
Cr	P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	<i>t</i> 5.75 (s, 3)	7.09 (s, 3)	9.0 (m, 3)	1 ^{b)}	[D ₈]Toluol	+20
					2.7 (m, 12)			
					7.95 (s, 3)			
					2.7 (m, 12)			
					7.91 (s, 3)			

Tab. 3. Fortsetzung

M	Phosphinligand PR ₃	Carbenligand C(R')R''	TR'	TR''	TR	J [Hz]	Solvens	Meßtemp. °C
Cr	P(C ₆ H ₅) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	c 6.26 (s, 3)	7.58 (s, 3)	2.7 (m, 15)		[D ₈]Toluol	-20
Cr	P(C ₆ H ₅) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	f 5.77 (s, 3)	7.12 (s, 3)	2.7 (m, 15)		[D ₈]Toluol	-20
Cr	P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ F) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	c 6.31 (s, 3)	7.60 (s, 3)	2.9 (m, 12)		[D ₈]Toluol	+60
Cr	P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ F) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	f 5.82 (s, 3)	7.14 (s, 3)	2.9 (m, 12)		[D ₈]Toluol	+60
Cr	P(<i>m</i> -C ₆ H ₄ F) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	c 6.45 (s, 3)	7.65 (s, 3)	2.9 (m, 12)		[D ₈]Toluol	+40
Cr	P(<i>m</i> -C ₆ H ₄ F) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	f 5.91 (s, 3)	7.22 (s, 3)	2.9 (m, 12)		[D ₈]Toluol	+60
W	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	c 5.94 (s, 3)	7.38 (s, 3)	8.7 (m, 27)		C ₆ D ₆	+40
W	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	f 5.83 (s, 3)	7.18 (s, 3)	8.7 (m, 27)		C ₆ D ₆	+40
W	P(C ₆ H ₁₁) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	c 6.00 (s, 3)	7.30 (s, 3)	8.9 (m, 33)		[D ₈]Toluol	+40
W	P(C ₆ H ₁₁) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	f 5.92 (s, 3)	7.25 (s, 3)	8.9 (m, 33)		[D ₈]Toluol	+40
W	P(<i>tert</i> -H ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)CH ₃	c 6.38 (s, 3)	7.40 (s, 3)	8.74 (d, 27)	12 ^{e)}	[D ₈]Toluol	0
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)C ₂ H ₅	c 5.65 (s, 3)	6.87 (q, 2)	8.7 (m, 30)	7.5 ^{ab)}	[D ₈]Toluol	-20
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)C ₂ H ₅	f 5.57 (s, 3)	6.64 (q, 2)	8.7 (m, 30)	7.5 ^{ab)}	[D ₈]Toluol	-20
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)i-C ₃ H ₇	c 5.52 (s, 3)	9.00 (d)	8.8 (m, 34)	6.5 ^{ab)}	[D ₈]Toluol	-20
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)i-C ₃ H ₇	f 5.58 (s, 3)	8.97 (d)	8.8 (m, 34)	6.5 ^{ab)}	[D ₈]Toluol	-20
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)C ₆ H ₅	c 6.17 (s, 3)	2.8 (m, 5)	8.6 (m, 27)		[D ₈]Toluol	+60
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)C ₆ H ₅	f 5.74 (s, 3)	2.8 (m, 5)	8.6 (m, 27)		[D ₈]Toluol	+60
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OC ₂ H ₅)CH ₃	c 5.70 (q, 2) 8.76 (t, 3)	7.24 (s, 3)	8.7 (m, 27)	7.5 ^{ab)}	[D ₈]Toluol	+60
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OC ₂ H ₅)CH ₃	f 5.11 (q, 2) 8.64 (t, 3)	7.07 (s, 3)	8.7 (m, 27)	7.5 ^{ab)}	[D ₈]Toluol	+60
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(NH ₂)CH ₃	c 2.69 (m, 1) ^f 3.53 (m, 1) ^c	7.66 (s, 3)	8.8 (m, 27)		[D ₈]Toluol	+40
Cr	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(NHCH ₃)CH ₃	c 7.91 (d, 3)	7.68 (s, 3)	8.8 (m, 27)	5 ^{e)} 1.5 ^{f)}	[D ₈]Toluol	+40
W	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)C ₆ H ₅	c 5.77 (s, 3)	2.7 (m, 5)	8.8 (m, 27)		[D ₈]Toluol	+40
W	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	C(OCH ₃)C ₆ H ₅	f 5.63 (s, 3)	2.7 (m, 5)	8.8 (m, 27)		[D ₈]Toluol	+40

a) ²/PCH), b) ⁴/PC-CCH), c) ³/PCCH), d) ³/HCCH), e) ³/HNCH), f) ⁵/PC-CNCH).

d) Die k_2 -Konstanten, also diejenigen der zu den Substituenten *cis*-ständigen CO-Gruppen, besitzen bei den *trans*-konfigurierten Komplexen deutlich geringere Werte als bei den analogen *cis*-Verbindungen. Dies läßt sich damit erklären, daß die beiden Liganden Carben und Phosphin in nur geringem Maße zur Rückbindung befähigt sind. Während nun bei den *cis*-Komplexen die somit erhöhte Ladungsdichte am Zentralmetallatom von den zu den Substituenten *trans*-ständigen CO-Gruppen durch einen vergrößerten Rückbindungsanteil teilweise ausgeglichen werden kann, ist dies bei den *trans*-Verbindungen wegen der gegenseitigen *trans*-Stellung der beiden elektronenschiebenden Liganden zueinander nur über die *cis*-ständigen CO-Gruppen möglich, was zu einem überproportional starken Absinken der k_2 -Werte führt.

¹H-NMR-Spektren

Bei den Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(phosphin)metall-Verbindungen findet man im ¹H-NMR-Spektrum neben den Signalen der Phosphingruppen noch zwei Singulets (Intensitätsverhältnis 1:1), bei den *cis*-Komplexen gelegentlich auch ein Singulett und ein Dublett ($J \approx 1$ Hz) mit den relativen Intensitäten 1:1. In Anlehnung an die Beobachtungen bei Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0)¹³⁾ läßt sich das Singulett bei tieferem Feld der OCH₃-Gruppe und das Signal bei höheren Feldstärken der C_{Carben}-CH₃-Gruppe zuordnen. Davon ausgehend lassen sich die Peaks der übrigen disubstituierten Komplexe ebenfalls ohne Schwierigkeiten festlegen. Die gefundenen chemischen Verschiebungen, Signalstrukturen und relativen Intensitäten sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Zusammenfassung

Der Austausch einer CO-Gruppe gegen einen zweiten Liganden mit hohem σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis im Koordinationsoktaeder von Pentacarbonyl(carben)chrom(0)- und -wolfram(0)-Komplexen bringt eine starke Verschiebung entsprechender CO-Streckschwingungsfrequenzen nach niederen Wellenzahlen im IR-Spektrum und von OCH₃- und CCH₃-Signalen nach höherem Feld im ¹H-NMR-Spektrum. Besonders stark ist diese Tendenz bei den *trans*-Isomeren ausgebildet, bei denen beide elektronenschiebenden Liganden am Oktaeder einander gegenüber stehen. Damit einher geht eine geringfügige, bei den *trans*-Konfigurationen wesentlich stärker ausgebildete Labilisierung der Verbindungen in Bezug auf Zersetzung, insbesondere in Lösung.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, der *Deutschen Advance Production GmbH*, Weinheim, sowie Herrn Dr. *Bogdanović*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen. Herrn Dr. *F. R. Kreißl* sind wir für die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren, Herrn *M. Barth* für die Durchführung der Analysen besonders verbunden.

¹³⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Die Aufnahmen im νCO -Bereich wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, durchgeführt. LiF-Optik. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Es wurden 10–15proz. Lösungen mit einem Varian A-60 Modell, ausgerüstet mit dem Zusatz V-6040, vermessen. — Die Molekülmassen der Pentacarbonylverbindungen wurden mit einem Atlas-CH4-Gerät (Ionenquelle TO 4 Ofen) und diejenigen der Tetracarbonylderivate mit einem Dampfdruckosmometer, Modell 301 A, der Firma Mechrolab bestimmt. — Für UV-Bestrahlungen diente ein doppelwandiges, 300 ml fassendes Schlenkrohr ($l = 35$ cm, $\varnothing = 5.5$ cm), in das die vom Kühlmedium (Methanol) umspülte Labortauchlampe TQ 150 der Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau, ca. 25 cm tief eintauchte. Minimaler Abstand der zu bestrahlenden Lösung von der Lampe: 0.5 cm.

Darstellung der Verbindungen

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, CaH_2) 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) Für die Untersuchungen wurden uns freundlicherweise Tributylphosphin, Trioctylphosphin und Triisopropylphosphin von der Deutschen Advance Production GmbH, Tertiärbutylphosphin, Tri-*p*-tolylphosphin, Tris-(*p*-fluorphenyl)phosphin und Tris-(*m*-fluorphenyl)phosphin von Herrn Dr. Bogdanović, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, zur Verfügung gestellt.

b) Trimethylphosphin¹⁴⁾, Triäthylphosphin¹⁴⁾, Tricyclohexylphosphin¹⁵⁾, Diäthylphenylphosphin¹⁶⁾, Äthylidiphenylphosphin¹⁶⁾, Triphenylphosphin¹⁷⁾, Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0)¹⁸⁾, Pentacarbonyl(methoxyisopropylcarben)chrom(0)¹⁹⁾, Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0)²⁰⁾, Pentacarbonyl(äthoxymethylcarben)chrom(0)²¹⁾, Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)wolfram(0)²²⁾, Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0)¹³⁾, Äthyllithium²³⁾ und Trimethyloxoniumtetrafluoroborat²⁴⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

c) *Pentacarbonyl(methoxyäthylcarben)chrom(0)*: Zu einer Suspension von 5.5 g (25 mmol) Hexacarbonylchrom(0) in 250 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren langsam bei Raumtemp. eine Lösung von 25 mmol Äthyllithium in Äther. Im Verlauf der Reaktion färbt sich die Lösung intensiv gelb. Nachdem alles Äthyllithium zugegeben ist, wird noch 20 min gerührt und dann das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Anschließend wird das Lithiumacylcarbonylmetallat in 20 ml Wasser gelöst und diese Lösung unter Rühren so lange mit kleinen Portionen $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ versetzt, bis die wäbr. Lösung schwach sauer reagiert. Die

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

15) K. Issleib und A. Brack, *Z. Allg. Chem.* **277**, 258 (1964).

16) J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 213 (1926).

17) J. Dodonow und H. Medox, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **61**, 907 (1928).

18) R. Aumann und E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101**, 954 (1968).

19) D. Plabst und E. O. Fischer, unveröffentlichte Arbeiten.

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

21) E. O. Fischer und A. Mausböhl, *J. Organomet. Chem.* **12**, P 15 (1968).

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

23) H. Gilman, F. W. Moore und O. Baine, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2479 (1941).

24) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **147**, 257 (1937).

wäbr. Phase wird durch Zugabe von Na_2CO_3 wieder alkalisch gemacht und der intensiv gelb gefärbte Carbenkomplex mit Pentan extrahiert. Die Pentanphase wird dekantiert, über Na_2SO_4 filtriert, i. Wasserstrahlvak. auf 10 ml eingengt und anschließend über eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare Säule ($l = 40$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Pentan bei $+15^\circ\text{C}$ chromatographiert. Die erste Zone enthält nicht umgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$, während aus der zweiten, gelb gefärbten Zone nach Abziehen des Solvens i. Wasserstrahlvak. der Carbenkomplex als gelbes Öl anfällt. Ausb. ca. 5.8 g (85%, bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$).

IR (νCO -Bereich, Hexan): 2065 m, 1982 vw, 1961 s, 1945 vs cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\tau = 5.83$ (s, 3), 6.94 (q, 2), 9.25 (t, 3).

$\text{CrC}_9\text{H}_8\text{O}_6$ (264.2) Ber. Cr 19.69 C 40.94 H 3.05 O 36.34

Gef. Cr 20.07 C 41.24 H 3.14 O 36.00

Mol.-Masse 264 (massenspektrometr.)

d) *Tetracarbonyl(carben)(phosphin)metall-Komplexe (cis-7 und trans-7)*

Wenn nicht anders angegeben, wurden die Ausbeuten auf die eingesetzten Phosphinmengen bezogen.

Variante A: Unter N_2 und Rühren erhitzt man eine Lösung von 6.0 mmol **6** und 4.5 mmol **2** in 150 ml Hexan 5 h auf dem Ölbad auf 70°C . Anschließend wird die Lösung i. Wasserstrahlvak. auf 10 ml eingengt und über eine kühlbare, mit Kieselgel gefüllte Säule ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm) mit Pentan bei -10°C chromatographiert. Man erhält der Reihe nach zwei gelbe und zwei rote Zonen. Sobald sich die Zonen gegenseitig abgesetzt haben, wird die vierte, rote Zone nach Entfernung von auf der Säule nicht wandernden schwarzbraunen bis grünen Zersetzungsprodukten mit Hilfe von Fortunapipetten abgehoben und über eine kühlbare G3-Fritte bei -40°C mit Äther eluiert. Desgleichen verfährt man mit der dritten, roten Zone. Die ersten beiden, gelben, neben geringen Mengen **4** und **5** hauptsächlich nicht umgesetzten Ausgangscarbenkomplex enthaltenden Zonen werden verworfen. Die beiden roten Zonen werden nun getrennt durch Abziehen des Äthers bei -20°C i. Hochvak. weiterverarbeitet. Aus der vierten, roten Zone erhält man *cis-7*, aus der dritten *trans-7*. Kristalline Komplexe werden noch mehrmals durch Lösen in wenig Pentan bei -10°C , Abkühlen der Lösung auf -79°C , Dekantieren und Trocknen (5 h) i. Hochvak. bei -10°C weitergereinigt. Ölige Verbindungen werden lediglich 10 h i. Hochvak. getrocknet.

Variante B: Analog Variante A, jedoch werden für die Darstellung Hexan/Benzol (1:1) als Lösungsmittel und zum Chromatographieren Pentan/Benzol (10:1) als Eluat verwendet. Die Umkristallisation erfolgt aus Pentan/Äther (5:1).

Variante C: Die *trans-7*-Komplexe sind häufig mit sehr schwer abzutrennenden **5**-Verbindungen verunreinigt. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, isomerisiert man 2.0 mmol *cis-7* durch 1 stdg. Erwärmen auf 65°C in 20 ml Hexan. Nach Einengen der Lösung auf 5 ml wird wie bei Variante A chromatographiert und weiterverarbeitet.

Variante D: In eine Lösung von 2.0 mmol *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tributylphosphin)chrom(0) in 100 ml Äther leitet man bei -50°C unter N_2 und intensivem Rühren so lange gasförmiges Ammoniak ein, bis sich die ursprünglich rote Lösung hellgelb gefärbt hat. Nach Abziehen des Solvens bei $+10^\circ\text{C}$ i. Wasserstrahlvak. wird der Komplex mehrmals durch Lösen in 20 ml Pentan bei 0°C , Abkühlen auf -79°C und Dekantieren des Lösungsmittels umkristallisiert. Nach Trocknen i. Hochvak. (10 h, 0°C) erhält man hellgelbe Kristalle.

Variante E: Eine Lösung von 2.0 mmol *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tributylphosphin)chrom(0) in 100 ml Äther wird mit 6.0 mmol Methylamin versetzt. Nach 1 stdg. Rühren bei -50°C hat sich die rote Lösung hellgelb gefärbt. Die weitere Verarbeitung folgt Variante D.

Variante F: Eine Lösung von 6.0 mmol **6** und 6.0 mmol **2** in 300 ml Benzol wird in einer Bestrahlungsapparatur unter intensivem Rühren bei Raumtemp. 15 h dem UV-Licht ausgesetzt. Dabei verfärbt sich die gelbe Lösung orangerot bis rot. Nach Abziehen des Solvens i. Hochvak. bei Raumtemp. erfolgt die weitere Verarbeitung analog Variante A.

Variante G: Analog Variante F, jedoch unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Solvens Die Bestrahlung erfolgt bei -15°C , das Abziehen des Lösungsmittels bei -10°C .

1) *cis-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(trimethylphosphin)chrom(0):* Variante F. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 0.84 g (47%), Schmp. 58°C .

$\text{CrC}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$ (298.2) Ber. Cr 17.43 C 40.28 H 5.07 O 26.83 P 10.39
Gef. Cr 17.38 C 40.37 H 5.16 O 26.50 P 10.72
Mol.-Masse 300 (osmometr. in Benzol)

2) *trans-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(trimethylphosphin)chrom(0):* Variante F. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 0.08 g (4%), Schmp. 42°C .

$\text{CrC}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$ (298.2) Ber. Cr 17.43 C 40.28 H 5.07
Gef. Cr 17.09 C 40.46 H 5.01
Mol.-Masse 320 (osmometr. in Benzol)

3) *cis-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triäthylphosphin)chrom(0):* Variante A. Rote Kristalle, Ausb. ca. 0.86 g (56%), Schmp. 42°C .

$\text{CrC}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}$ (340.3) Ber. Cr 15.28 C 45.89 H 6.22 P 9.10
Gef. Cr 15.38 C 46.07 H 6.15 P 8.62
Mol.-Masse 343 (osmometr. in Benzol)

4) *trans-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triäthylphosphin)chrom(0):* Variante C. Dunkelrotes Öl, Ausb. ca. 0.24 g (35%, bez. auf $\text{cis}-(\text{CO})_4\text{CrP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$).

$\text{CrC}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}$ (340.3) Ber. Cr 15.28 C 45.89 H 6.22 P 9.10
Gef. Cr 15.38 C 46.36 H 6.35 P 9.42
Mol.-Masse 353 (osmometr. in Benzol)

5) *cis-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tributylphosphin)chrom(0):* Variante A oder G. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 0.89 g (35%) bei Variante A, Schmp. 51°C .

$\text{CrC}_{19}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{P}$ (424.0) Ber. Cr 12.27 C 53.77 H 7.78 O 18.87 P 7.31
Gef. Cr 12.13 C 53.68 H 7.70 O 19.60 P 7.90
Mol.-Masse 425 (osmometr. in Benzol)

6) *trans-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tributylphosphin)chrom(0):* Variante A. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 0.42 g (22%), Schmp. bei Raumtemp.

$\text{CrC}_{19}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{P}$ (424.0) Ber. Cr 12.27 C 53.77 H 7.78 O 18.87 P 7.31
Gef. Cr 11.98 C 53.84 H 7.76 O 19.80 P 6.99
Mol.-Masse 435 (osmometr. in Benzol)

7) *cis-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(trioctylphosphin)chrom(0):* Variante A, F oder G. Dunkelrotes Öl, Ausb. ca. 1.1 g (41%) bei Variante A.

$\text{CrC}_{31}\text{H}_{57}\text{O}_5\text{P}$ (592.8) Ber. Cr 8.77 C 62.82 H 9.69 O 13.50 P 5.22
Gef. Cr 8.76 C 63.16 H 9.76 O 13.30 P 5.38
Mol.-Masse 576 (osmometr. in Benzol)

8) *trans-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(trioctylphosphin)chrom(0):* Variante A oder F. Dunkelrotes Öl, Ausb. ca. 0.8 g (30%) bei Variante A.

$\text{CrC}_{31}\text{H}_{57}\text{O}_5\text{P}$ (592.8) Ber. Cr 8.77 C 62.82 H 9.69 O 13.50 P 5.22
Gef. Cr 8.72 C 62.69 H 9.63 O 12.80 P 5.10
Mol.-Masse 589 (osmometr. in Benzol)

9) *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triisopropylphosphin)chrom(0): Variante A oder F. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 0.52 g (30%) bei Variante A, Schmp. 82°C.

CrC₁₆H₂₇O₅P (382.4) Ber. Cr 13.60 C 50.26 H 7.12 O 20.92 P 8.10
Gef. Cr 13.65 C 50.45 H 7.11 O 21.00 P 8.15
Mol.-Masse 359 (osmometr. in Benzol)

10) *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triisopropylphosphin)chrom(0): Variante A oder F. Rote Kristalle. Ausb. 0.95 g (55%) bei Variante A, Schmp. 25°C.

CrC₁₆H₂₇O₅P (382.4) Ber. Cr 13.60 C 50.26 H 7.12 O 20.92 P 8.10
Gef. Cr 13.73 C 50.29 H 7.11 O 21.20 P 8.10
Mol.-Masse 377 (osmometr. in Benzol)

11) *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tricyclohexylphosphin)chrom(0): Variante A oder G. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 0.64 g (28%) bei Variante A. Schmp. 97°C.

CrC₂₅H₃₉O₅P (502.3) Ber. Cr 10.35 C 59.75 H 7.82 O 15.92 P 6.16
Gef. Cr 10.23 C 59.62 H 7.63 O 15.90 P 6.80
Mol.-Masse 466 (osmometr. in Benzol)

12) *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tricyclohexylphosphin)chrom(0): Variante A. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 1.15 g (51%). Schmp. 110°C (Zers.).

CrC₂₅H₃₉O₅P (502.3) Ber. Cr 10.35 C 59.75 H 7.82 P 6.16
Gef. Cr 9.84 C 60.04 H 7.87 P 5.80
Mol.-Masse 511 (osmometr. in Benzol)

13) *cis*-Tetracarbonyl(diäthylphenylphosphin)(methoxymethylcarben)chrom(0): Variante A. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 1.11 g (64%). Schmp. 57°C.

CrC₁₇H₂₁O₅P (388.3) Ber. Cr 13.39 C 52.58 H 5.45 O 20.60 P 7.98
Gef. Cr 13.38 C 52.57 H 5.53 O 20.30 P 8.11
Mol.-Masse 386 (osmometr. in Benzol)

14) *trans*-Tetracarbonyl(diäthylphenylphosphin)(methoxymethylcarben)chrom(0): Variante A. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 0.48 g (27%). Schmp. 55°C.

CrC₁₇H₂₁O₅P (388.3) Ber. Cr 13.39 C 52.58 H 5.45 O 20.60 P 7.98
Gef. Cr 13.40 C 52.73 H 5.53 O 20.50 P 7.86
Mol.-Masse 393 (osmometr. in Benzol)

15) *cis*-(Äthylidiphenylphosphin)tetracarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0): Variante B. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 1.20 g (61%). Schmp. 75°C.

CrC₂₁H₂₁O₅P (436.4) Ber. Cr 11.92 C 57.80 H 4.85 O 18.33 P 7.10
Gef. Cr 12.04 C 57.76 H 4.89 O 18.50 P 7.43
Mol.-Masse 428 (osmometr. in Benzol)

16) *trans*-(Äthylidiphenylphosphin)tetracarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0): Variante B. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 0.40 g (21%). Schmp. 57°C.

CrC₂₁H₂₁O₅P (436.4) Ber. Cr 11.92 C 57.80 H 4.85 O 18.33 P 7.10
Gef. Cr 11.86 C 58.02 H 4.94 O 18.10 P 7.08
Mol.-Masse 445 (osmometr. in Benzol)

17) *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triphenylphosphin)chrom(0): Variante B. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 1.56 g (72%). Schmp. 107°C.

CrC₂₅H₂₁O₅P (484.4) Ber. Cr 10.73 C 61.99 H 4.37 O 16.52 P 6.39
Gef. Cr 10.65 C 62.19 H 4.42 O 16.50 P 6.27
Mol.-Masse 466 (osmometr. in Benzol)

18) *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triphenylphosphin)chrom(0): Variante B. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 0.38 g (17%). Schmp. 100°C (Zers.).

CrC₂₅H₂₁O₅P (484.4) Ber. Cr 10.73 C 61.99 H 4.37 O 16.52 P 6.39
Gef. Cr 10.66 C 62.00 H 4.44 O 16.50 P 6.20
Mol.-Masse 492 (osmometr. in Benzol)

19) *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(*tri-p*-tolylphosphin)chrom(0): Variante B. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 1.63 g (69%). Schmp. 100°C (Zers.).

CrC₂₈H₂₇O₅P (526.5) Ber. Cr 9.88 C 63.88 H 5.17 O 15.19 P 5.88
Gef. Cr 9.90 C 63.61 H 5.36 O 15.60 P 5.36
Mol.-Masse 512 (osmometr. in Benzol)

20) *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(*tris*-(*p*-fluorphenyl)phosphin)chrom(0): Variante B. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 1.55 g (64%). Schmp. 75°C.

CrC₂₅H₁₈F₃O₅P (538.4) Ber. Cr 9.66 C 55.77 H 3.37 F 10.59 P 5.75
Gef. Cr 9.87 C 56.09 H 3.56 F 10.30 P 5.98
Mol.-Masse 506 (osmometr. in Benzol)

21) *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(*tris*-(*m*-fluorphenyl)phosphin)chrom(0): Variante B. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 1.33 g (55%). Schmp. 73°C.

CrC₂₅H₁₈F₃O₅P (538.4) Ber. Cr 9.66 C 55.77 H 3.37 F 10.59 P 5.75
Gef. Cr 9.78 C 56.00 H 3.52 F 10.30 P 6.05
Mol.-Masse 504 (osmometr. in Benzol)

22) *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(*tris*-(*m*-fluorphenyl)phosphin)chrom(0): Variante B. Gelborange Kristalle, Ausb. ca. 0.43 g (18%). Schmp. 74°C.

CrC₂₅H₁₈F₃O₅P (538.4) Ber. Cr 9.66 C 55.77 H 3.37 F 10.59 P 5.75
Gef. Cr 9.49 C 56.10 H 3.57 F 10.50 P 5.95
Mol.-Masse 499 (osmometr. in Benzol)

23) *cis*-(Äthoxymethylcarben)tetracarbonyl(tributylphosphin)chrom(0): Variante A. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 0.89 g (45%). Schmp. 49°C.

CrC₂₀H₃₅O₅P (438.5) Ber. Cr 11.86 C 54.79 H 8.05 O 18.24 P 7.06
Gef. Cr 11.96 C 54.91 H 8.03 O 18.30 P 7.35
Mol.-Masse 447 (osmometr. in Benzol)

24) *trans*-(Äthoxymethylcarben)tetracarbonyl(tributylphosphin)chrom(0): Variante C. Dunkelrotes Öl, Ausb. ca. 0.36 g (14%, bez. auf *cis*-(CO)₄CrP(n-C₄H₉)₃[C(OC₂H₅)CH₃]).

CrC₂₀H₃₅O₅P (438.5) Ber. Cr 11.86 C 54.79 H 8.05 O 18.24 P 7.06
Gef. Cr 11.93 C 55.01 H 8.10 O 17.60 P 7.30
Mol.-Masse 449 (osmometr. in Benzol)

25) *cis*-(Äthylmethoxycarben)tetracarbonyl(tributylphosphin)chrom(0): Variante A. Rote Kristalle, Ausb. ca. 0.79 g (40%). Schmp. 35°C.

CrC₂₀H₃₅O₅P (438.5) Ber. Cr 11.86 C 54.79 H 8.05 O 18.24 P 7.06
Gef. Cr 12.11 C 55.05 H 8.06 O 17.90 P 7.22
Mol.-Masse 444 (osmometr. in Benzol)

26) *trans*-(Äthylmethoxycarben)tetracarbonyl(tributylphosphin)chrom(0): Variante A. Rote Kristalle, Ausb. ca. 0.74 g (37%). Schmp. 27°C.

CrC₂₀H₃₅O₅P (438.5) Ber. Cr 11.86 C 54.79 H 8.05 O 18.24 P 7.06
Gef. Cr 12.03 C 55.11 H 8.03 O 17.50 P 6.80
Mol.-Masse 446 (osmometr. in Benzol)

27) *cis*-Tetracarbonyl(isopropylmethoxycarben)(tributylphosphin)chrom(0): Variante A. Dunkelrotes Öl, Ausb. ca. 0.40 g (20%).

CrC₂₁H₃₇O₅P (452.5) Ber. Cr 11.49 C 55.74 H 8.24 O 17.68 P 6.85
Gef. Cr 11.64 C 55.70 H 8.19 O 17.60 P 7.00
Mol.-Masse 463 (osmometr. in Benzol)

28) *trans*-Tetracarbonyl(isopropylmethoxycarben)(tributylphosphin)chrom(0): Variante A. Orangerote Kristalle, Ausb. ca. 0.82 g (40%). Schmp. 44°C.

CrC₂₁H₃₇O₅P (452.5) Ber. Cr 11.49 C 55.74 H 8.24 O 17.68 P 6.85
Gef. Cr 11.26 C 55.73 H 8.19 O 18.10 P 6.90
Mol.-Masse 466 (osmometr. in Benzol)

29) *cis*-Tetracarbonyl(methoxyphenylcarben)(tributylphosphin)chrom(0): Variante A. Rot-schwarzes Öl, Ausb. ca. 1.0 g (46%).

CrC₂₄H₃₅O₅P (486.5) Ber. Cr 10.69 C 59.25 H 7.25 O 16.44 P 6.37
Gef. Cr 10.95 C 59.40 H 7.25 O 16.10 P 6.45
Mol.-Masse 470 (osmometr. in Benzol)

30) *cis*-(Aminomethylcarben)tetracarbonyl(tributylphosphin)chrom(0): Variante D. Hellgelbe Kristalle, Ausb. ca. 0.67 g (82%, bez. auf *cis*-(CO)₄CrP(n-C₄H₉)₃[C(OCH₃)CH₃]). Schmp. 49°C.

CrC₁₈H₃₂NO₄P (409.4) Ber. Cr 12.70 C 52.81 H 7.87 N 3.42 O 15.63 P 7.57
Gef. Cr 12.82 C 53.05 H 7.95 N 3.27 O 15.70 P 7.50
Mol.-Masse 414 (osmometr. in Benzol)

31) *cis*-Tetracarbonyl[methyl(methylamino)carben](tributylphosphin)chrom(0): Variante E. Hellgelbe Kristalle, Ausb. ca. 0.69 g (82%, bez. auf *cis*-(CO)₄CrP(n-C₄H₉)₃[C(OCH₃)CH₃]). Schmp. 38°C.

CrC₁₉H₃₄NO₄P (423.5) Ber. Cr 12.28 C 53.89 H 8.09 N 3.31 O 15.11 P 7.31
Gef. Cr 12.33 C 54.18 H 8.15 N 3.42 O 15.20 P 7.63
Mol.-Masse 429 (osmometr. in Benzol)

32) *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tributylphosphin)wolfram(0): Variante A. Gelborangefarbene Kristalle, Ausb. 1.82 g (73%). Schmp. 59°C.

WC₁₉H₃₃O₅P (556.3) Ber. W 33.05 C 41.02 H 5.98 O 14.38 P 5.57
Gef. W 32.80 C 40.89 H 6.04 O 14.60 P 5.60
Mol.-Masse 533 (osmometr. in Benzol)

33) *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tricyclohexylphosphin)wolfram(0): Variante F. Gelborangefarbene Kristalle, Ausb. ca. 1.65 g (43%). Schmp. 141°C.

WC₂₅H₃₉O₅P (634.4) Ber. W 28.98 C 47.33 H 6.20 O 12.61 P 4.88
Gef. W 28.50 C 47.28 H 6.33 O 13.00 P 5.00
Mol.-Masse 640 (osmometr. in Benzol)

34) *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tri-*tert*-butylphosphin)wolfram(0): Variante F. Gelborangefarbene Kristalle, Ausb. ca. 0.30 g (9%). Schmp. 92°C (Zers.).

WC₁₉H₃₃O₅P (556.3) Ber. W 33.05 C 41.02 H 5.98 O 14.38 P 5.57
Gef. W 32.70 C 41.27 H 5.93 O 14.50 P 5.50
Mol.-Masse 477 (osmometr. in Benzol)

35) *cis*-Tetracarbonyl(methoxyphenylcarben)(tributylphosphin)wolfram(0): Variante A. Rotbraune Kristalle, Ausb. ca. 1.50 g (49%). Schmp. 49°C.

WC₂₄H₃₅O₅P (618.4) Ber. W 29.73 C 46.62 H 5.70 O 12.94 P 5.01
Gef. W 28.30 C 46.65 H 5.87 O 12.90 P 4.90
Mol.-Masse 625 (osmometr. in Benzol)

36) Pentacarbonyl(tri-*tert*-butylphosphin)chrom(0): Variante F. Gelbe Kristalle, Ausb. ca. 1.50 g (64%). Schmp. 88°C. — IR (νCO-Bereich, Hexan): 2057 m, 1930 vs cm⁻¹. — ¹H-NMR (C₆D₆): τ = 8.29 (d, J = 12 Hz).

CrC₁₇H₂₇O₅P (394.4) Ber. Cr 13.18 C 51.78 H 6.90 O 20.28 P 7.85
Gef. Cr 12.95 C 51.95 H 6.93 O 20.30 P 8.33
Mol.-Masse 394 (massenspektrometr.)

[386/73]
