

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXIV¹⁾**Reversible Addition von tertiären Phosphinen an Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)metall-Komplexe***Helmut Fischer, Ernst Otto Fischer* und Cornelius Gerhard Kreiter*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

und

*Helmut Werner*Institut für Anorganische Chemie der Universität Zürich (Schweiz),
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76

Eingegangen am 4. März 1974

Bei der Umsetzung von tertiären Phosphinen PR_3 [$PR_3 = P(C_4H_9)_3$, $P(C_2H_5)_2C_6H_5$, $P(i-C_3H_7)_3$] mit Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) bzw. -wolfram(0), $(CO)_5Cr[C(OCH_3)CH_3]$ bzw. $(CO)_5W[C(OCH_3)CH_3]$, bei tiefen Temperaturen erfolgt eine reversible Addition des Phosphins an den Carbenliganden. Die Additions-Dissoziationsgleichgewichtskonstanten hängen von der Temperatur, dem Lösungsmittel, der Art des Phosphins und des Zentralmetalls ab.

Transition Metal Carbene Complexes, LXXIV¹⁾**Reversible Addition of Tertiary Phosphines on Pentacarbonyl(methoxymethylcarbene) Metal Complexes**

The reaction of tertiary phosphines PR_3 [$PR_3 = P(C_4H_9)_3$, $P(C_2H_5)_2C_6H_5$, $P(i-C_3H_7)_3$] with pentacarbonyl(methoxymethylcarbene)metal complexes of chromium(0) and tungsten(0), $(CO)_5Cr[C(OCH_3)CH_3]$ and $(CO)_5W[C(OCH_3)CH_3]$, at low temperatures results in a reversible addition of the phosphine to the carbene ligand. The addition-dissociation-equilibrium constants depend on the temperature, the solvent, the phosphine, and the central metal.

Während (Alkoxy-carben)pentacarbonylmetall-Komplexe bei erhöhten Temperaturen mit tertiären Phosphinen unter CO-Abspaltung zu Gemischen aus *cis*- und *trans*-(Alkoxy-carben)tetracarbonyl(phosphin)metall-Komplexen reagieren²⁻⁵⁾, erfolgt bei tiefen Temperaturen lediglich eine Anlagerung des Phosphins an das elektrophile Carbenkohlenstoffatom unter Bildung von Pentacarbonyl(ylid)metall-Verbindungen⁶⁾.

¹⁾ LXXIII. Mitteil.: H. Fischer, E. O. Fischer und H. Werner, J. Organomet. Chem., im Druck.

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

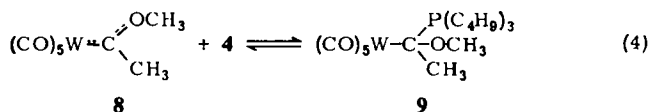
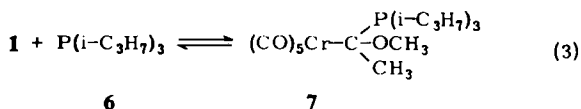
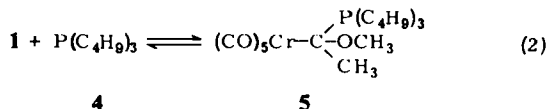
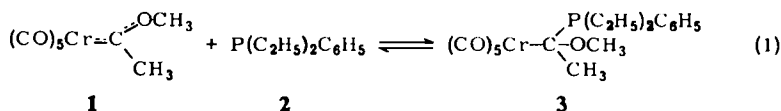
³⁾ U. Klabunde, Dissertation, Northwestern University Evanston, Illinois, USA 1967; E. O. Fischer und U. Klabunde, unveröffentlichte Arbeiten.

⁴⁾ E. O. Fischer, H. Fischer und H. Werner, Angew. Chem. 84, 682 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 644 (1972).

⁵⁾ E. O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. 107, 657 (1974).

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

Wir fanden nun, daß die Adduktbildung von Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)-chrom(0) (**1**) bzw. -wolfram(0) (**8**) mit Diäthylphenylphosphin (**2**), Tributylphosphin (**4**) und Triisopropylphosphin (**6**) in Pentan, Toluol oder Aceton eine reversible, stark temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion ist.



Das Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht stellt sich praktisch augenblicklich ein; die stark von der Beobachtungstemperatur abhängige Lage des Gleichgewichts kann sowohl durch IR- als auch durch ¹H-NMR-spektrometrische Messungen ermittelt werden. Im Fall der Umsetzungen von **1** mit P(C₂H₅)₂C₆H₅ und P(i-C₃H₇)₃ liegt das Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht selbst bei Temperaturen von -20 bis -30°C in Pentan noch hauptsächlich auf der linken Seite, während es im Fall der Reaktionen von **1** bzw. **8** mit P(C₄H₉)₃ [Gl. (2) und (4)] bei 20°C in Pentan bereits weitgehend in Richtung der Addukte **5** und **9** verschoben ist. Eine Isolierung dieser Verbindungen wird dadurch möglich. **5** und **9** sind blaßgelbe, diamagnetische Feststoffe, die in Pentan mäßig, in Aceton, Toluol und Methylenchlorid jedoch sehr gut löslich sind. In Substanz sind sie selbst bei Raumtemperatur gut zu handhaben, wobei sie sich allerdings knapp oberhalb des Schmelzpunktes rasch unter Rotfärbung und Gasentwicklung zersetzen. In Lösung stellt sich sofort das für die jeweilige Temperatur und das Lösungsmittel charakteristische Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht ein.

IR-Spektren

Die Lösungsspektren der Addukte in Hexan (Tab. 1) weisen im νCO-Bereich fünf Banden auf. Anzahl, Lage und Intensitätsverhältnis dieser Absorptionen deuten auf eine (CO)₅ML-Struktur hin, wobei die diesen Komplexen im Idealfall zugrundeliegende C_{4v}-Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts offensichtlich stark erniedrigt ist. Auch hier zeigt sich — ähnlich wie bei Komplexen des Typs (CO)₅MnL mit Liganden L niedriger

Symmetrie⁷⁻¹⁰ — daß die B_1 -Bande relativ hohe Intensität aufweist und die für $(CO)_5ML$ -Komplexe mit idealer C_{4v} -Symmetrie entartete E-Schwingung deutlich in zwei getrennte Absorptionen aufgespalten wird. Besonders hervorzuheben ist, daß der unseres Wissens bisher größte für die Aufspaltung einer E-Bande gefundene Wert von 12 cm^{-1} bei den $(CO)_5MnL$ -Komplexen⁸⁾ zumindest im Fall der Chrom-Verbindungen deutlich überschritten wird. Dieser Befund spricht für eine stark asymmetrische Wechselwirkung des Substituenten L (d. h. der Ylidgruppe) mit den vier *cis*-ständigen CO-Gruppen. Eine solche Wechselwirkung sollte mit zunehmendem Abstand der

Tab. 1. IR-Spektren von $(CO)_5M[C(OCH_3)CH_3]$ - und $(CO)_5M[C(OCH_3)(CH_3)(PR_3)]$ -Komplexen (M = Cr, W) im νCO -Bereich in *n*-Hexan (in cm^{-1})

Komplex		$A_1^{(2)}$	B_1	$E^{(1)}$	$E^{(2)}$	$A_1^{(1)}$
$(CO)_5Cr \begin{array}{l} \diagup OCH_3 \\ = C \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	(1)	2064 m	1984 vw	1948 vs		1963 s
$(CO)_5Cr \begin{array}{l} \diagup P(C_2H_5)_2C_6H_5 \\ = C \\ \diagdown OCH_3 \\ \quad CH_3 \end{array}$	(3)	2046 m	a)	1923 vs	1908 vs	1884 s
$(CO)_5Cr \begin{array}{l} \diagup P(C_4H_9)_3 \\ = C \\ \diagdown OCH_3 \\ \quad CH_3 \end{array}$	(5)	2043 m	1956 w	1919 vs	1905 s	1886 vs
$(CO)_5Cr \begin{array}{l} \diagup P(i-C_3H_7)_3 \\ = C \\ \diagdown OCH_3 \\ \quad CH_3 \end{array}$	(7)	2043 m	a)	1918 vs	1902 s	1885 s
$(CO)_5W \begin{array}{l} \diagup OCH_3 \\ = C \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	(8)	2072 m	1980 vw	1942 vs		1957 s
$(CO)_5W \begin{array}{l} \diagup P(C_4H_9)_3 \\ = C \\ \diagdown OCH_3 \\ \quad CH_3 \end{array}$	(9)	2055 m	1960 m	1919 vs	1913 s, sh	1890 vs

a) Da das Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht selbst bei $-70^\circ C$ nicht vollständig auf der Seite der Addukte 3 bzw. 7 liegt, wird die B_1 -Bande von den Absorptionen von 1 überdeckt.

Gruppen voneinander — also zum Beispiel beim Übergang von einem Chrom- zu dem entsprechenden Wolframkomplex — kleiner werden, was sich an Hand der IR-Daten auch nachweisen läßt. Während die Aufspaltung der E-Bande bei 5 14 cm^{-1} beträgt, wird bei 9 nur noch eine Separierung von 6 cm^{-1} gefunden. Die starke Verschiebung entsprechender νCO -Absorptionen nach niedrigeren Wellenzahlen bei der Umwandlung eines Carben- in einen Ylidliganden (durch Adduktbildung mit einem Phosphin) weist schließlich noch darauf hin, daß die Gruppierung $[C(OCH_3)(CH_3)(PR_3)]$ ein deutlich höheres σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis als das Carben $[C(OCH_3)CH_3]$ besitzt.

7) J. B. Wilford und F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem. 2, 371 (1964).

8) J. A. J. Thompson und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 6, 1875 (1967).

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

10) W. Beck, W. Hieber und H. Tengler, Chem. Ber. 94, 862 (1961).

¹H-NMR-Spektren

Wie die ¹H-NMR-Spektren zeigen, werden sowohl die OCH₃- als auch die CCH₃-Signale von **1** und **8** bei der Adduktbildung stark nach höherem Feld verschoben (Tab. 2). Die CCH₃-Peaks liegen bereits im Multipllett der *P*-Alkylgruppen und sind nur an Hand der Intensitätsveränderungen, die durch die Verschiebung des Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichts bei der Änderung der Meßtemperatur verursacht werden, zu identifizieren.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren von (CO)₅M[C(OCH₃)CH₃]- und (CO)₅M[C(OCH₃)(CH₃)(PR₃)]-Komplexen (M = Cr, W) in [D₈]Toluol. Chemische Verschiebungen relat. i. TMS (SM = Signalmitte)

Komplex	Temp. (°C)	τOCH ₃	τCCH ₃	τR	τC ₆ H ₅
(CO) ₅ Cr-C(=O)CH ₃ OCH ₃ CH ₃	(1) +30	6.26 (s, 3)	7.65 (s, 3)		
(CO) ₅ Cr-C(=O)C(CH ₃)(OCH ₃)P(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	(3) -30	6.80 (s, 3)	8.17	8.0 (m, SM, 13)	2.75 (m, 5)
(CO) ₅ Cr-C(=O)C(CH ₃)(OCH ₃)P(C ₄ H ₉) ₃	(5) -10	6.63 (s, 3)	8.33	8.5 (m, SM, 30)	
(CO) ₅ Cr-C(=O)C(CH ₃)(OCH ₃)P(i-C ₃ H ₇) ₃	(7) -50	7.00 (s, 3)	7.93	8.5 (m, SM, 24)	
(CO) ₅ W-C(=O)CH ₃ OCH ₃ CH ₃	(8) 0	6.36 (s, 3)	7.74 (s, 3)		
(CO) ₅ W-C(=O)C(CH ₃)(OCH ₃)P(C ₄ H ₉) ₃	(9) -10	6.61 (s, 3)	8.10	8.5 (m, SM, 30)	

Thermodynamische Daten

Die Bestimmung der Lage der oben angegebenen Gleichgewichte zwischen Carben- und Ylid-Komplexen kann auf der Grundlage von ¹H-NMR-Messungen erfolgen. Das Beispiel von Gl. (1) sei etwas ausführlicher diskutiert.

Bei Temperaturen oberhalb von +30°C erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum lediglich die Signale von **1** und **2**. Kühlt man die Lösung langsam ab, so vermindert sich unter Zunahme der Halbwertsbreite die Intensität der OCH₃- und der CCH₃-Signale von **1**, während gleichzeitig die dem Addukt **3** entsprechenden Signale an Intensität zunehmen. Bei Temperaturen unter -40°C sind schließlich nur noch die Signale von **3** nachzuweisen.

Interessanterweise durchläuft die Halbwertsbreite des OCH₃-Peaks von **1** beim Abkühlen zweimal einen Maximalwert, diejenige von **3** jedoch nur einmal. Aufgrund

früherer Untersuchungen^{11,12)} dürfte eines der beiden Maxima auf eine vom Phosphin unabhängige Behinderung der freien Rotation der OCH₃-Gruppe um die C_{Carben}-O-Bindung zurückzuführen sein, im vorliegenden Fall zusätzlich noch verbreitert durch Assoziations-Dissoziations-Vorgänge des dynamischen Ylid-Carbenkomplex-Gleichgewichts. Das zweite Maximum ist in erster Linie durch die Adduktbildung bedingt,

Tab. 3. Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (1), (2) und (4) bei verschiedenen Temperaturen in [D₈]Toluol (Gesamtkomplexkonzentration: 1.0 mol/Liter)

Reaktion	M	PR ₃	Temp. (°C)	K (Liter/mol)
(1)	Cr	P(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	-29	28.0
			-22	13.6
			-17	8.60
			-5	1.97
			+2	0.97
			+8	0.28
(2)	Cr	P(C ₄ H ₉) ₃	+10	30.2
			+17	19.4
			+25	6.22
			+26	4.56
			+30	3.69
			+38	1.98
			+45	0.68
			+52	0.46
			+60	0.15
(4)	W	P(C ₄ H ₉) ₃	+4	89300
			+14	5250
			+30	1350
			+42	500
			+45	451

jedoch ebenfalls beeinflusst durch die Behinderung der Rotation der OCH₃-Carben-Gruppe, so daß eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für beide Vorgänge aus der Signalform sich schwierig gestaltet. Hinzu kommt noch, daß die Lösungen hochviskos sind, wodurch zusätzliche Signalverbreiterungen verursacht werden.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man bei der Verfolgung der Gleichgewichtsreaktionen (2), (3) und (4).

Tab. 4. ΔH - und ΔS -Werte der Gleichgewichtsreaktionen (1), (2) und (4) in [D₈]Toluol bei 20°C

Reaktion	M	PR ₃	ΔH (kcal mol ⁻¹)	ΔS (Clausius)
(1)	Cr	P(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	-16.5	-56.7
(2)	Cr	P(C ₄ H ₉) ₃	-20.0	-63.8
(4)	W	P(C ₄ H ₉) ₃	-15.1	-35.6

¹¹⁾ C. G. Kreiter, Habilitationsschrift Techn. Univ. München 1971.

¹²⁾ C. G. Kreiter und E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **81**, 780 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 761 (1969).

Aus den Intensitäten der OCH_3 -Peaks von Carben- und Ylid-Komplex lassen sich unter Berücksichtigung der durch die Einwaage festgelegten Gesamtkonzentration die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen (1), (2) und (4) bei verschiedenen Temperaturen bestimmen (Tab. 3) und daraus dann Werte für ΔH und ΔS errechnen (Tab. 4).

Tab. 5 zeigt den sehr aufschlußreichen Vergleich der Temperaturen, bei denen die einzelnen Addukte gerade zur Hälfte wieder dissoziiert sind. Aus diesen Daten ergibt sich, daß bei Konstanz des Carbenliganden die Bildung der Ylid-Komplexe durch die nachfolgend aufgeführten Faktoren stärker begünstigt, d. h. die Lage des Additions-Dissoziations-Gleichgewichts nach rechts verschoben wird: (a) polarere Lösungsmittel, (b) Verringerung der Raumbeanspruchung des Phosphins, (c) Erhöhung der Basizität des Phosphins und (d) Vergrößerung des Radius des Zentralmetalls und damit Verringerung der sterischen Behinderung.

Tab. 5. Vergleich der Temperaturen, bei denen die Addukte $(CO)_5M[C(OCH_3)(CH_3)(PR_3)]$ zu 50% in $(CO)_5M[C(OCH_3)CH_3]$ und PR_3 dissoziiert sind ($T = [D_8]$ Toluol, $A = [D_6]$ Aceton)

Reaktion	M	PR_3	Solvens	Temp. (°C)
(3)	Cr	$P(i-C_3H_7)_3$	T	-50
(1)	Cr	$P(C_2H_5)_2C_6H_5$	T	-5
(2)	Cr	$P(C_4H_9)_3$	T	+38
(2)	Cr	$P(C_4H_9)_3$	A	+49
(4)	W	$P(C_4H_9)_3$	T	+60

Diskussion

Die bereitwillige Bildung der Addukte **3**, **5**, **7** und **9** aus den Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)metall-Komplexen und tertiären Phosphinen deutet auf einen beträchtlichen Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom in **1** und **8** hin. Dieser Befund steht mit den Ergebnissen von ^{13}C -NMR-Messungen¹³⁾ in sehr guter Übereinstimmung. Mit $\delta = 360.23$ ppm für den Carbenkohlenstoff von **1** und $\delta = 332.90$ ppm für denjenigen von **8** wird eine extrem starke Entschirmung dieser Atome gefunden. Die leicht erfolgende nucleophile Angreifbarkeit des Carbenkohlenstoffatoms läßt es allgemein als sehr wahrscheinlich gelten, daß bei einer Reihe von Reaktionen der Carbenkomplexe mit Lewisbasen, wie zum Beispiel mit Aminen¹⁴⁾, Thiolen¹⁵⁾, Selenolen^{16,17)}, Hydrazinen¹⁸⁾, Hydroxylaminen¹⁹⁾ und Isonitrilen²⁰⁾, der primäre Reaktionsschritt

¹³⁾ C. G. Kreiter und V. Formáček, *Angew. Chem.* **84**, 155 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 141 (1972).

¹⁴⁾ U. Klabunde und E. O. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 7141 (1967).

¹⁵⁾ E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.* **105**, 150 (1972).

¹⁶⁾ E. O. Fischer und V. Kiener, *Angew. Chem.* **79**, 982 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 961 (1967).

¹⁷⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.* **106**, 3910 (1973).

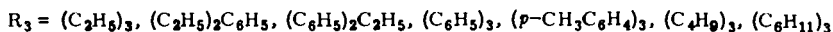
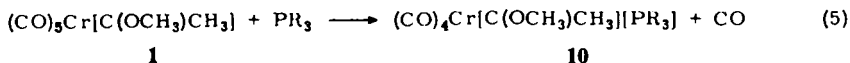
¹⁸⁾ E. O. Fischer und R. Aumann, *Chem. Ber.* **101**, 963 (1968).

¹⁹⁾ E. O. Fischer und R. Aumann, *Angew. Chem.* **79**, 191 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 181 (1967).

²⁰⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101**, 954 (1968).

stets in einem Angriff des Nucleophils am Carbenkohlenstoffatom besteht; die gebildeten Addukte können dann entsprechend ihren unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten auf verschiedenen Wegen weiterreagieren.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Ergebnisse von kinetischen Untersuchungen²¹⁾ der Substitutionsreaktion (5) im Temperaturbereich zwischen 50 und 70°C.

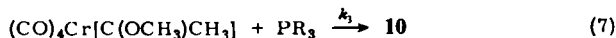
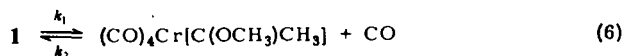


Die Geschwindigkeit dieser Reaktion kann danach allgemein durch ein additives Geschwindigkeitsgesetz gemäß

$$-d[\mathbf{1}]/dt = k'[\mathbf{1}] + k''[\mathbf{1}][\text{PR}_3]$$

beschrieben werden, wobei der Term 2. Ordnung ($k''[\mathbf{1}][\text{PR}_3]$) entscheidend von der Art des Phosphins abhängt. Während k'' für $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{P}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ vernachlässigbar klein ist, resultiert für $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ein von Null deutlich verschiedener Wert (für $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: $k'' = 7.05 \cdot 10^{-4}$; für $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$: $k'' = 7.35 \cdot 10^{-4} \text{ Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; jeweils bei 68.2°C in Decan).

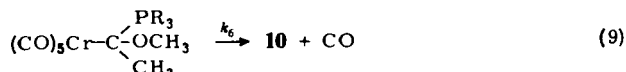
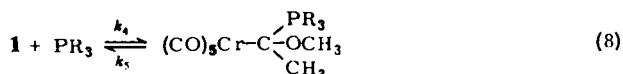
Der Term 1. Ordnung des Geschwindigkeitsgesetzes entspricht sehr wahrscheinlich einem dissoziativen Schritt, nämlich der Spaltung einer Cr—CO-Bindung.



Die Anwendung des „steady-state-Prinzips“ führt zu folgender Beziehung:

$$-d[\mathbf{1}]/dt = k_1[\mathbf{1}] \left(\frac{k_3[\text{PR}_3]}{k_2[\text{CO}] + k_3[\text{PR}_3]} \right)$$

Der Term 2. Ordnung weist auf einen assoziativen Schritt hin, durch den intermediär ein Ylidkomplex gebildet werden könnte.



Da die Einstellung des Gleichgewichts (8) praktisch augenblicklich, die Folgereaktion (9) jedoch um mehrere Größenordnungen langsamer erfolgt, gilt in guter Näherung:

$$-d[\mathbf{1}]/dt = k_6 \frac{k_4}{k_5} [\mathbf{1}][\text{PR}_3]$$

²¹⁾ H. Werner und H. Rascher, Helv. Chim. Acta 51, 1765 (1968).

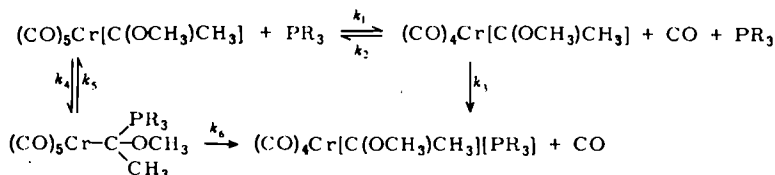
Mit der sehr plausiblen Annahme $k_3[\text{PR}_3] \gg k_2[\text{CO}]$ ergibt sich somit unter Addition beider Reaktionswege das Geschwindigkeitsgesetz

$$-d[\text{I}]/dt = k_1[\text{I}] + k_6 \frac{k_4}{k_5} [\text{I}][\text{PR}_3],$$

das mit den erhaltenen Ergebnissen²¹⁾ übereinstimmt.

Wie die Angaben in Tab. 3 zeigen, sind die Gleichgewichtskonstanten $K = k_4/k_5$ der Reaktion (8) bei etwa $+10^\circ\text{C}$ für $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ um mehr als zwei Zehnerpotenzen größer als für $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$. Dadurch wird auch verständlich, warum der Term 2. Ordnung bei den kinetischen Messungen nur für $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ und $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als deutlich von Null verschieden resultierte. Für $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$ und in noch stärkerem Maße für $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ergeben sich auf Grund des geringen Wertes von k_4/k_5 Geschwindigkeitskonstanten k'' , die bei den gewählten Meßbedingungen nicht mehr nachgewiesen werden können. Die Bildung der Komplexe 10 wird in diesen Fällen ausschließlich durch die Reaktionsschritte (6) und (7) bestimmt.

Man darf abschließend sagen, daß die Resultate der ursprünglichen kinetischen und der jetzt durchgeführten thermodynamischen Untersuchungen in vollem Einklang stehen. Der Verlauf der Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) mit tertiären Phosphinen kann insgesamt durch folgendes Reaktionsschema zusammengefaßt werden:



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, dem *Schweizerischen Nationalfonds*, der *Deutschen Advance Produktion GmbH*, Weinheim, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21. LiF-Optik. -- ^1H -NMR-Spektren: Varian A-60 Modell (V-6040-Zusatz) bzw. Jeol C-60HL.

Darstellung der Verbindungen: Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß in Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na) und N_2 -gesättigt.

a) Diäthylphenylphosphin (2)²²⁾, Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) (1)²⁰⁾ und Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)wolfram(0) (8)²³⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt, Tributylphosphin (4) und Triisopropylphosphin (6) wurden uns freundlicherweise von der Deutschen Advance Produktion GmbH, Weinheim, überlassen.

²²⁾ J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 (1926).

²³⁾ R. Aumann, Dissertation Technische Hochschule München 1967.

b) *Pentacarbonyl[tributylphosphin(methoxymethylmethylen)]chrom* (5): Eine Lösung von 1.0 g (4.0 mmol) *Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom*(0) (1) und 0.81 g (4.0 mmol) *Tributylphosphin* (4) in 20 ml Pentan wird im Verlauf von 20 min stufenweise unter Rühren auf -78°C abgekühlt, wobei ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag ausfällt. Nach Dekantieren wird der Festkörper noch 3 mal mit jeweils 20 ml Pentan bei -78°C gewaschen und anschließend 10 h i. Hochvak. bei -10°C getrocknet. Gelbe Kristalle, Ausb. ca. 1.55 g (85%, bez. auf 1). Schmp. 58°C .

$\text{CrC}_{20}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{P}$ (452.5) Ber. Cr 11.49 C 53.05 H 7.35 O 21.22 P 6.85

Gef. Cr 11.44 C 53.59 H 7.38 O 21.30 P 7.29

c) *Pentacarbonyl[tributylphosphin(methoxymethylmethylen)]wolfram* (9): Wie bei b) werden 1.52 g (4.0 mmol) *Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)wolfram*(0) (8) mit 0.81 g (4.0 mmol) 4 umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle, Ausb. ca. 1.9 g (82%, bez. auf 8). Schmp. 51°C .

$\text{WC}_{20}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{P}$ (584.3) Ber. C 41.11 H 5.69 P 5.30 Gef. C 41.39 H 5.64 P 5.26

d) Zur *Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten* wurden die – sowohl die OCH_3 -Signale der Carben- als auch der Ylidkomplexe enthaltenden – τ -Bereiche von Lösungen in $[\text{D}_8]$ -Toluol aufgenommen, die in bezug auf die Gesamtkomplexkonzentration 1.0 m waren. Die Meßtemperaturen wurden mit Hilfe der Aufspaltung der Methanolsignale (Methanolkapillare) ermittelt.

Die Auswertung erfolgte auf gravimetrischem Wege durch Aufzeichnen der Peakflächen auf Transparentpapier und Auswiegen. Genauigkeit der auf diese Weise ermittelten K -Werte ca. 5%.

[78/74]