

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

## Synthese von Pentacarbonylalkylchromaten(–I) und -wolframaten(–I)

Ernst Otto Fischer\*, Walter Held und Fritz Roland Kreißl

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 8. Februar 1977

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) und -wolfram(0) reagieren mit Methyl- bzw. Phenyllithium bei tiefen Temperaturen zu Lithium-pentacarbonylalkylmetallaten(–I) 1–4. Die Umsetzung dieser Komplexe mit Bis(triphenylphosphin)iminium-chlorid ergibt Bis(triphenylphosphin)iminium-pentacarbonylchlorochromat(0) (5) bzw. Bis(triphenylphosphin)iminium-alkylpentacarbonylwolframat(–I) 6, 7. Die Konstitutionen der neuen Verbindungen werden durch spektroskopische Untersuchungen gesichert.

Transition Metal Carbene Complexes, CVII<sup>1)</sup>

Synthesis of Pentacarbonylalkylchromates(–I) and -tungstates(–I)

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0) and -tungsten(0) react with methyl- as well as phenyllithium at low temperatures to give lithium pentacarbonylalkylmetalates(–I) 1–4. Treatment of these complexes with bis(triphenylphosphine)iminium chloride yields bis(triphenylphosphine)iminium pentacarbonylchlorochromate(0) (5) as well as bis(triphenylphosphine)iminium alkylpentacarbonyltungstates(–I) 6, 7. The structures of the new compounds are established by spectroscopic investigations.

Aufgrund ihres ausgeprägten elektrophilen Charakters am Carbenkohlenstoffatom reagieren (Alkoxyarylcarben)pentacarbonyl-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0)<sup>2)</sup> rasch mit Aminen, Thiolen, Selenolen und Phosphinen<sup>3)</sup>. Nicht grundsätzlich anders erwartet man das Reaktionsverhalten bei Umsetzungen mit Lithiumorganyle<sup>4)</sup>.

So gelang bei der Reaktion von  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  mit Phenyllithium bei Raumtemperatur die Isolierung von 1,2-Dimethoxy-1,1,2,2-tetraphenylethan<sup>5)</sup>, was mit einer Addition des Nucleophils an das  $\text{C}_{\text{Carben}}$ , Spaltung der Metall-Methylenkohlenstoff-Bindung und Dimerisierung des organischen Liganden zu erklären ist. Folgerichtig konnte in einer

<sup>1)</sup> CVI. Mitteil.: E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, J. Organomet. Chem. 128, C 49 (1977).

<sup>2)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

<sup>3)</sup> E. O. Fischer, Nobelvortrag 11. 12. 1973 Stockholm, Angew. Chem. 86, 651 (1974), und die dort zitierte Literatur.

<sup>4)</sup> E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. 30, 353 (1972).

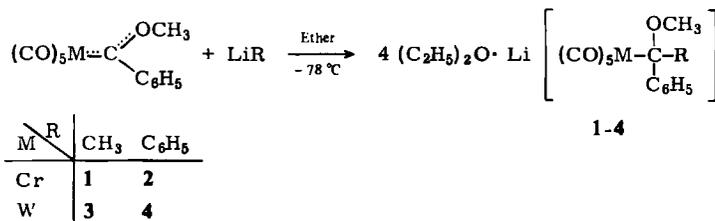
<sup>5)</sup> S. Riedmüller, Dissertation, Techn. Univ. München 1973; E. O. Fischer und S. Riedmüller, Chem. Ber. 109, 3358 (1976).

ähnlichen Reaktion mit anschließender Methanolat-Abspaltung mittels HCl Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram(0) dargestellt werden<sup>6)</sup>.

Durch schonende Behandlung der postulierten Additionsverbindungen  $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{-MC}(\text{OCH}_3)(\text{R})\text{R}']$  mit  $\text{SiO}_2$ /Pentan gelang die Synthese neuer, teilweise sehr empfindlicher Pentacarbonyl(diarylcarben)- und Pentacarbonyl( $\pi$ -olefin)-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0)<sup>7)</sup>. Von diesen Ergebnissen ausgehend stellte sich nunmehr die Frage, ob eventuell diese intermediären Metallate isolierbar sind. In diesem Fall ließe sich dann der Reaktionsablauf unschwer beweisen.

### Präparative Ergebnisse

Setzt man Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) oder -wolfram(0)<sup>2)</sup> bei  $-78^\circ\text{C}$  in Ether mit Methyl- oder Phenyllithium um, so beobachtet man rein äußerlich den Ablauf einer raschen Umsetzung an der Verfärbung der roten Reaktionslösung nach Gelb bis Braun. Der jeweilige Carbenkomplex wird durch das reaktive Organyl-Anion am Carbenkohlenstoffatom angegriffen.



Nach beendeter Reaktion wird die Etherlösung reichlich mit gekühltem Pentan versetzt, um die Ausfällung der gebildeten Lithium-alkylpentacarbonylchromate(-I) und -wolframate(-I) 1-4 zu erzwingen. Durch vorsichtiges Dekantieren der überstehenden Lösung, mehrmaliges Umfällen mit Ether/Pentan und anschließendes Trocknen bei  $-78^\circ\text{C}$  i. Hochvak. erhält man die äußerst empfindlichen Produkte 1-4 in reiner Form.

Aufgrund ihrer Labilität ist es wünschenswert, sie in stabilere und besser zu handhabende Komplexe zu überführen.

Dazu löst man sie bei Trockeneistemperatur in Aceton, versetzt sie mit der äquimolaren Menge  $\{[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{N}\}\text{Cl}$  und läßt unter Rühren die Temperatur auf  $+20^\circ\text{C}$  ansteigen. Anschließend engt man die nunmehr gelbbraunen Lösungen auf ein geringes Volumen ein, fällt die entstandenen Produkte 5-7 durch Zugabe von Pentan und dekantiert. Nach Entfernen des restlichen Lösungsmittels wäscht man reichlich mit Wasser, trocknet und fällt mehrmals mit Aceton/Ether.

Ähnliche Wolframate(-I) entstehen bei der Umsetzung von  $[(\text{CO})_5\text{WCl}]\text{NEt}_4$  mit Lithiumorganylen<sup>8)</sup>.

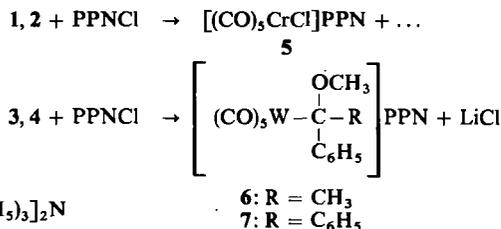
Die überraschende Bildung von 5 läßt sich aus der starken Zersetzlichkeit der Verbindungen 1 und 2 verstehen. Diese zerfallen bereits bei tiefen Temperaturen unter Abspaltung des jeweiligen Alkyliganden. Das verbleibende Pentacarbonylchromat-Fragment kann

<sup>6)</sup> C. P. Casey und T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5833 (1973).

<sup>7)</sup> E. O. Fischer und W. Held, *J. Organomet. Chem.* **112**, C 59 (1976); E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 656 (1977).

<sup>8)</sup> C. P. Casey, S. W. Polichnowski und R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7375 (1975).

nunmehr Bis(triphenylphosphin)iminium-chlorid als Reaktionspartner benutzen, um seine Koordinationssphäre durch Halogen wieder zu vervollständigen, und so das Produkt **5** bilden.



Die Komplexe **1–7** sind feinpulvrige, gelbe und diamagnetische Feststoffe. Sie lösen sich sehr gut in Aceton, nicht jedoch in Pentan oder Hexan. Den Verbindungen **1–4** ist eine große Thermolabilität gemeinsam. Starke Lichteinwirkung, sowie Luft- oder Wasserzutritt bewirken die sofortige Zersetzung der Lithium-alkylpentacarbonylchromate(–I) und -wolframate(–I) **1–4**.

Im Gegensatz zu **1–4** sind die Komplexe **5–7** an Luft und bei Raumtemperatur stabil und zeigen erst nach mehreren Stunden geringfügige Zersetzung.

### Spektroskopische Untersuchungen

a) *IR-Spektren*: Die Aufnahme von IR-Spektren der Metallate **1–4** war bisher aufgrund ihrer extremen Zersetzlichkeit nicht möglich.

Ihre Umfällungsprodukte mit Bis(triphenylphosphin)iminium-chlorid **5–7** zeigen jeweils drei IR-aktive  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgt dabei unter der Annahme quasioktaedrischer Struktur und damit lokaler  $C_{4v}$ -Symmetrie für den  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Rest<sup>9)</sup>. Die Frequenzen der  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen der Komplexe **5–7** (Tab. 1) lassen gegenüber Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) und -wolfram(0) eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen erkennen. Dies läßt sich mit der negativen Ladung der Metallate und somit einer Verringerung der C–O-Bindungsordnung erklären.

Tab. 1.  $\nu_{\text{CO}}$ -Lösungsspektren von **5–7** in THF ( $\text{cm}^{-1}$ )

Komplex	$A_1^2$	$A_1^1$	E
<b>5</b>	2051 (w)	1850 (s)	1914 (ss)
<b>6</b>	2037 (w)	1844 (s)	1890 (ss)
<b>7</b>	2035 (w)	1842 (s)	1892 (ss)

b) *<sup>1</sup>H-NMR-Spektren*: Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der neuen Komplexe **1–7**, die in Tab. 2 zusammengefaßt sind, ist sofort ersichtlich, daß die Signale nach ihrer Lage und ihrer Intensität nicht mehr den Ausgangscarben-Komplexen zugeordnet werden können. Bemerkenswert ist die starke diamagnetische Verschiebung ( $\Delta\delta \approx 1.80$  ppm) der Methoxy-

<sup>9)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

signale bei 1–4 und 6, 7 im Vergleich zu denen von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)-chrom(0) bzw. -wolfram(0)<sup>2)</sup>. Hieraus darf unmittelbar auf einen starken Abbau des hohen  $\pi$ -Bindungsanteils der Sauerstoff-Carbenkohlenstoff-Bindung und damit auf eine drastische Reduzierung des Elektronenmangels am ehemaligen Carbenkohlenstoffatom geschlossen werden. Folgerichtig ist demnach eine höhere Ladungsdichte an der OCH<sub>3</sub>-Gruppierung zu vermuten.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Metallate 1–7 in [D<sub>6</sub>]Aceton. Chemische Verschiebungen  $\delta$  rel. i. TMS. Relat. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern

Komplex	$\delta_{\text{CH}_3}$	$\delta_{\text{OCH}_3}$	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$	$\delta_{\text{OCH}_2\text{CH}_3}$	Meßtemp. [°C]
1	2.04 (s, 3)	3.00 (s, 3)	7.10 (m, 5)	3.42 (q, 16) 1.08 (t, 24)	–60
2	–	2.88 (s, 3)	7.32 (m, 10)	3.42 (q, 16) 1.06 (t, 24)	–60
3	2.17 (s, 3)	2.97 (s, 3)	7.25 (m, 5)	3.30 (q, 16) 0.98 (t, 24)	–60
4	–	2.95 (s, 3)	7.30 (m, 10)	3.36 (q, 16) 1.05 (t, 24)	–60
5	–	–	7.82 (m)	–	+20
6	2.28 (s, 3)	3.05 (s, 3)	7.80 (m, 35)	–	+20
7	–	3.33 (s, 3)	7.75 (m, 40)	–	+20

Bei den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe 1–4 beobachtet man zusätzlich noch ein Triplet bei  $\delta = 0.98–1.08$  für die OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>- und bei  $\delta = 3.30–3.42$  ein Quartett für die OCH<sub>2</sub>-Protonen. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale entsprechen denen von Diethylether. Die relativen Intensitäten sprechen dabei für 4 Ethermoleküle pro Komplex-Ion. Vermutlich sind diese zur Koordination und Solvatisierung des Lithium-Kations notwendig.

Dagegen beobachtet man beim Komplex 5 entsprechend seiner unterschiedlichen Struktur lediglich ein Multipllett bei  $\delta = 7.82$  für aromatische Protonen; Signale entsprechend Methoxy- oder Methylgruppen fehlen dagegen.

Wie aus Tab. 2 weiterhin ersichtlich ist, zeigen die Verbindungen 6 und 7 nach ihrer Lage und Multiplizität gleiche Resonanzen für die Phenyl-, Methoxy- und Methylprotonen, wie sie bereits bei 3, 4 gefunden wurden.

c) <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten (Tab. 3) der anionischen Komplexe 1–4 geben Aufschluß über die an den jeweils vergleichbaren Kohlenstoffatomen herrschende Elektronendichte.

Aus den <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen folgt eindeutig das Vorliegen einer Pentacarbonyl-Struktur für die Alkylchromate und -wolframate 1–4. Die Signale der Carbonylkohlenstoffatome erscheinen in dem auch bei anderen Carbenkomplexen mit (CO)<sub>5</sub>ML-Struktur üblichen Bereich<sup>10–12)</sup>. Aus diesem Grund ist eine Bindung des Lithium-Kations an einen CO-Liganden auszuschließen, müßte sie doch die Aufhebung der Pentacarbonyl-Struktur zur Folge haben.

<sup>10)</sup> C. G. Kreiter und V. Formaček, *Angew. Chem.* **84**, 155 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 141 (1972).

<sup>11)</sup> G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wüller und L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **12**, 1071 (1973).

<sup>12)</sup> J. A. Connor, E. M. Jones, E. W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2419.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Chemische Verschiebungen  $\delta$  der Komplexe 1–4 bei  $-60^\circ\text{C}$ , aufgenommen in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  rel.  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\delta = 206.5$ 

Komplex	$\delta_{\text{COtrans}}$	$\delta_{\text{COcis}}$	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$			$\delta_{\text{M}-\text{C}}$	$\delta_{\text{OCH}_3}$	$\delta_{\text{CH}_3}$	$\delta_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}}$	
1	227.4	222.6	160.5	126.5	119.9	118.1	86.3	46.6	a)	68.4 14.3
2	225.3	219.7	151.2	124.1	122.4	117.8	95.0	50.1	–	64.5 14.0
3	207.4	203.7	161.6	125.8	119.9	117.8	81.8	47.3	32.7 <sup>b)</sup>	64.4 13.8
4	207.4	203.6	154.8	125.5	125.0	119.9	94.8	52.1	–	64.5 14.0

a) Nicht beobachtet.

b) Aus Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$ .

Übereinstimmend damit beobachtet man das Auftreten von Signalen bei  $\delta = 13.8$  bis  $14.3$  bzw.  $64.4$ – $68.4$  entsprechend den C-Atomen von Diethylether, welcher zur Koordination des Lithium-Kations nötig scheint.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen weiterhin für die jeweilige  $\text{OCH}_3$ -Gruppe in 1 bis 4 eine starke diamagnetische Verschiebung von  $17.9$ – $21.4$  gegenüber der in  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>13)</sup> bzw. von  $18.4$ – $23.2$  verglichen mit  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>10)</sup>. Dies spricht für eine deutliche Verringerung des Elektronendefizits am koordinierten Methylkohlenstoffatom.

Das Hauptaugenmerk soll jedoch den Resonanzen des ehemaligen Carbenkohlenstoffs gelten. Die Überführung des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten  $\text{C}_{\text{Carben}}$  in ein nunmehr  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes Methylkohlenstoffatom verursacht eine drastische Verschiebung nach höheren Feldstärken. Die Addition des jeweiligen Nucleophils bewirkt zusätzlich einen Abbau des Elektronenmangels.

So beobachtet man jetzt die M–C-Signale im Bereich von  $\delta = 81.8$ – $95.0$ , was einer beträchtlichen diamagnetischen Verschiebung verglichen mit den Ausgangscarben-Komplexen entspricht. Die größte Abschirmung von  $\Delta\delta = 268.2$  zeigt  $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]$  (1) gegenüber  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>10)</sup>.

Die Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome finden sich im üblichen Bereich. Die Signale der Methylgruppen erfahren dagegen eine Tieffeldverschiebung gegenüber denen in Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) und -wolfram(0)<sup>10)</sup>. Die Resonanz der  $\text{CH}_3$ -Gruppierung in 1 liegt unter den Signalen des  $[\text{D}_6]\text{Acetons}$  und kann deshalb nicht exakt angegeben werden.

## Diskussion

Die Komplexe 1–4 und 6, 7 zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Produkten entsprechender Umsetzungen von  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) mit Trimethylphosphin<sup>13)</sup> oder Chinuclidin<sup>14)</sup>.

In allen Fällen wird das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte  $\text{C}_{\text{Carben}}$  in einen  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Methylkohlenstoff übergeführt. Dies hat zusammen mit dem Abbau des Elektronenmangels am ehemaligen Carbenkohlenstoffatom signifikante Änderungen des spektroskopischen Verhaltens gegenüber den Ausgangscarben-Komplexen zur Folge. So beobachtet man

<sup>13)</sup> F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber. **106**, 1262 (1973).

<sup>14)</sup> F. R. Kreißl und E. O. Fischer, Chem. Ber. **107**, 183 (1974).

stets eine starke diamagnetische Verschiebung des  $\text{OCH}_3$ -Signals im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, sowie eine drastische Hochfeldverschiebung der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzen der vormaligen Carbenkohlenstoffatome. Bei den oben erwähnten Ylid-Komplexen gelingt allerdings im Unterschied zu 1–4 und 5, 6 keine Umsetzung zu entsprechenden Phosphino- bzw. Aminocarben-Komplexen.

Dagegen begründet sich das Interesse besonders an den Verbindungen 1–4 in ihrer großen Reaktionsfreudigkeit, die bereits indirekt zur Synthese einer Anzahl neuer Carben- und  $\pi$ -Olefin-Komplexe benutzt wurde<sup>6–8, 15</sup>.

Von entscheidender Bedeutung ist die Isolierung der gelben, äußerst empfindlichen Komplexe 1–4 und 6, 7 jedoch deshalb, weil sich hiermit erstmalig die primären Reaktionsprodukte der Umsetzung von (Alkoxyorganylcarben)pentacarbonyl-Komplexen von Chrom(0) und Wolfram(0) mit Lithiumorganylen fassen ließen.

Die Ergebnisse belegen zugleich eindeutig, daß bei diesen Carbenkomplexen im ersten Reaktionsschritt stets das positivierte  $\text{C}_{\text{Carben}}$  nucleophil vom Anion des Lithiumorganyls angegriffen wird, wie dies schon frühzeitig postuliert wurde<sup>4, 5</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet ( $\text{Na}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) und  $\text{N}_2$ -gesättigt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 21 ( $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich). —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol C60-HL-Gerät. —  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker Multikern Spektrometer HFX-90 bei 22.63 MHz mit Zusatz für Tieftemperaturmessungen.

Phenyllithium<sup>16</sup>, Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0)<sup>21</sup> und Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0)<sup>22</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt. Die übrigen verwendeten Reagentien waren handelsübliche Präparate.

1. *Lithium-pentacarbonyl( $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -methylbenzyl)chromat(-I)* (1): In einem Schlenkrohr werden 0.85 g (2.72 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) in 30 ml Ether gelöst und in einem Methanol/Trockeneisbad auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wird langsam und unter gutem Rühren eine Lösung von 2.75 mmol Methyllithium in 10 ml Ether zugetropft. Dabei beobachtet man einen Farbwechsel von Dunkelrot nach Gelbbraun. Man läßt noch 30 min rühren und gibt dann 50 ml Pentan zu. Sofort scheidet sich 1 in Form gelber Flocken ab. Man läßt absetzen und dekantiert die überstehende Lösung. Anschließend fällt man zweimal mit gekühltem Ether/Pentan um, um nicht umgesetzten Ausgangscarbenkomplex vom gewünschten Produkt abzutrennen. Durch mehrstündiges Trocknen bei  $-78^\circ\text{C}$  i. Hochvak. erhält man schließlich 1 als gelbes, staubfeines Pulver, das sich in Substanz wie in Lösung bereits oberhalb  $-50^\circ\text{C}$  zersetzt. Ausb. 0.84 g (93%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ).

2. *Lithium-pentacarbonyl( $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -phenylbenzyl)chromat(-I)* (2): Zu 0.75 g (2.40 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) in 20 ml Ether läßt man langsam und unter gutem Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  2.50 mmol Phenyllithium in 10 ml Ether zutropfen. Nach beendeter Umsetzung gibt man zu der nunmehr gelben Reaktionslösung 50 ml gekühltes Pentan. Der ausgefällte Komplex

<sup>15</sup> C. T. Lam und C. V. Senoff, *J. Organomet. Chem.* **70**, 273 (1974).

<sup>16</sup> G. Wittig, *Angew. Chem.* **53**, 241 (1940).

2 wird wie bei 1. aufgearbeitet und gereinigt. Man isoliert dann ein gelbes, mikrokristallines Pulver, das sich oberhalb  $-50^{\circ}\text{C}$  langsam zersetzt. Ausb. 0.86 g (91%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ ).

3. *Lithium-pentacarbonyl( $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -methylbenzyl)wolframat(-I) (3)*: 0.95 g (2.12 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0) in 20 ml Ether werden in der unter 1. angegebenen Weise mit 2.20 mmol Methylithium in 10 ml Ether umgesetzt. Dabei beobachtet man einen raschen Farbwechsel von Dunkelrot nach Hellgelb. Man fällt den entstandenen Komplex 3 durch Zugabe von 50 ml gekühltem Pentan, arbeitet wie bei 1. auf und erhält so ein gelbes, nur bei tiefen Temperaturen haltbares Kristallpulver. Ausb. 0.97 g (97%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ ).

4. *Lithium-pentacarbonyl( $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -phenylbenzyl)wolframat(-I) (4)*: 1.03 g (2.32 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0) werden wie bei 1. in 30 ml Ether gelöst und mit 2.40 mmol Phenyllithium in 10 ml Ether zur Reaktion gebracht. Nach analoger Aufarbeitung entsprechend 1. isoliert man ein feines, hellgelbes Pulver, das bei Luftzutritt oder Temperaturanstieg über  $-50^{\circ}\text{C}$  Zersetzung erleidet. Ausb. 1.17 g (96%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ).

5. *Bis(triphenylphosphin)iminium-pentacarbonylchlorochromat(0) (5)*: 0.78 g (2.50 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) werden in 20 ml Ether gelöst, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und langsam mit der äquivalenten Menge Methylithium versetzt. Nach 30 min Rühren gibt man 50 ml Pentan zu, läßt den entstandenen Niederschlag absitzen, dekantiert und gibt 1.44 g (2.50 mmol) Bis(triphenylphosphin)iminium-chlorid\*) sowie 50 ml Aceton zu. Dann läßt man unter Rühren die Temperatur langsam auf  $+20^{\circ}\text{C}$  ansteigen und engt anschließend stark ein. Durch Zusatz von 50 ml Pentan wird gebildetes 5 ausgefällt, auf einer Fritte gesammelt und reichlich mit Wasser gewaschen. Hierauf entfernt man anhaftendes Wasser i. Ölpumpenvak., fällt zweimal mit Aceton/Ether um und trocknet noch 2 h i. Hochvak. Gelbes Kristallpulver, Ausb. 1.43 g (75%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ ). Zers.-P.  $156^{\circ}\text{C}$ .

$\text{CrC}_{41}\text{H}_{30}\text{ClNO}_5\text{P}_2$  (765.6) Ber. Cr 6.79 C 64.26 H 3.95 Cl 4.63 N 1.83 O 10.45 P 8.09  
Gef. Cr 6.73 C 64.32 H 4.05 Cl 4.50 N 1.73 O 11.00 P 8.36

6. *Bis(triphenylphosphin)iminium-pentacarbonyl( $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -methylbenzyl)wolframat(-I) (6)*: 0.80 g (1.80 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0) werden wie unter 1. in 30 ml Ether gelöst, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und langsam mit 1.85 mmol Methylithium versetzt. Dann gibt man 50 ml Pentan zu, läßt den Niederschlag absitzen und dekantiert. Anschließend setzt man 1.04 g (1.80 mmol) Bis(triphenylphosphin)iminium-chlorid und 50 ml Aceton zu und arbeitet entsprechend 5. auf. Nach mehrstündigem Trocknen i. Hochvak. erhält man 6 in Form eines gelben, feinkristallinen Pulvers. Ausb. 1.43 g (81%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ ). Zers.-P.  $87-88^{\circ}\text{C}$ .

$\text{WC}_{50}\text{H}_{41}\text{NO}_6\text{P}_2$  (997.2) Ber. W 18.44 C 60.17 H 4.14 N 1.40 O 9.62 P 6.21  
Gef. W 18.30 C 60.04 H 4.03 N 1.37 O 9.70 P 6.66

7. *Bis(triphenylphosphin)iminium-pentacarbonyl( $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -phenylbenzyl)wolframat(-I) (7)*: Entsprechend 1. wird eine ether. Lösung von 0.77 g (1.73 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0) mit 1.80 mmol Phenyllithium zur Reaktion gebracht. Nach analoger Aufarbeitung und Reinigung wie unter 5. fällt 7 als gelbes Kristallpulver an. Ausb. 1.52 g (83%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ ). Zers.-P.  $60^{\circ}\text{C}$ .

$\text{WC}_{55}\text{H}_{43}\text{NO}_6\text{P}_2$  (1059.2) Ber. W 17.36 C 62.31 H 4.09 N 1.32 O 9.06 P 5.85  
Gef. W 17.80 C 62.08 H 4.01 N 1.36 O 9.50 P 6.25

\*) Bezogen von Ventron GmbH, Postfach 6540, 75 Karlsruhe 1.