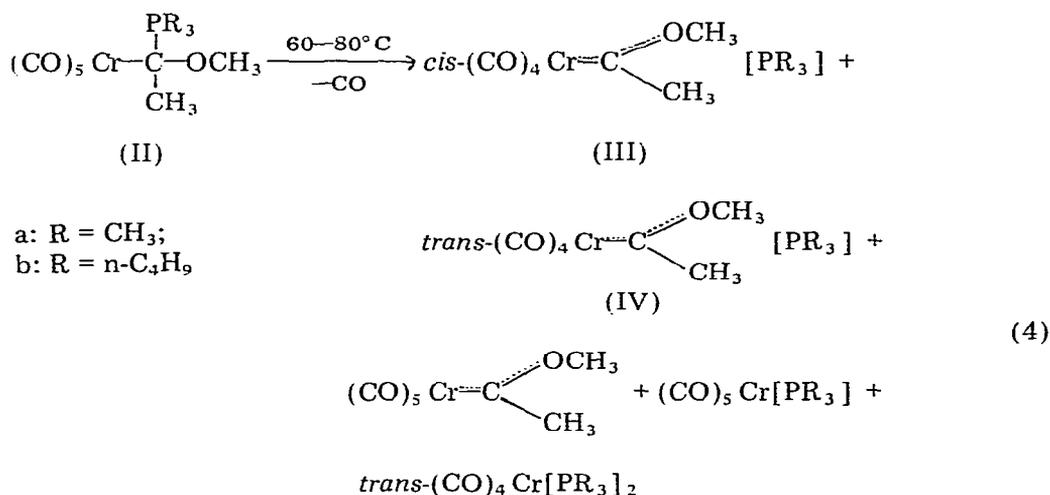


$$-d[(I)]/dt = k_1 [(I)] + k_2 [(I)] [PR_3] \quad (3)$$

sollte die thermische Zersetzung der Pentacarbonyl-ylid-Komplexe in Lösung ebenfalls zu den Alkoxy-carben-tetracarbonyl-phosphin-Verbindungen führen.

Erwärmt man Lösungen von Pentacarbonyl-trimethylphosphin(methoxymethylmethyl)-chrom (IIa) oder Pentacarbonyl-tributylphosphin(methoxymethylmethyl)-chrom (IIb) in Hexan oder Benzol, so lässt sich innerhalb von zwei Stunden eine starke Farbvertiefung von gelb nach intensiv rot beobachten. Die Reaktionsgemenge lassen sich säulenchromatographisch in die entsprechenden *cis*- und *trans*-Alkoxy-carben-tetracarbonyl-phosphin-chrom(0)-Verbindungen, sowie in ein Gemisch auftrennen, bestehend aus Pentacarbonyl-phosphin-chrom(0), Alkoxy-carben-pentacarbonyl-chrom(0) und Tetracarbonyl-diphosphin-chrom(0) (Gl. 4).



Somit dürften die Pentacarbonyl-ylid-Komplexe die für den Term 2. Ordnung in Gl. 3 massgeblichen Spezies darstellen. Die Tatsache, dass bei photochemischer Abreaktion von (IIb) bei Raumtemperatur ein Gemisch aus (IIIb) und (IVb), bei tiefen Temperaturen jedoch nur (IIIb) anfällt, deutet darauf hin, dass zumindest bei photochemischer Zersetzung zunächst (III) und daraus dann durch Isomerisierung [1] (IV) gebildet wird. Bei der thermischen Zersetzung von (II) dürfte die Reaktion sehr wahrscheinlich ähnlich verlaufen, jedoch lässt sich eine sichere Entscheidung aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht fällen, da in dem hierfür erforderlichen Temperaturbereich die Isomerisierung wesentlich schneller erfolgt als die Ylidzersetzung.

Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter N₂-Schutz ausgeführt.

1. *Darstellung von Pentacarbonyl-trimethylphosphin(methoxymethylmethyl)-chrom (IIa)*. Zu einer Lösung von 2.0 g (8 mmol) (CO)₅Cr[C(OCH₃)CH₃] in 20 ml Äther werden bei -50°C 1.5 g (19.8 mmol) Trimethylphosphin gegeben. Es scheidet sich rasch ein gelber Niederschlag aus. Man rührt noch 2 h

bei dieser Temp. und gibt dann 30 ml Pentan zur vollständigen Fällung zu. Nach dem Dekantieren wird der Rückstand 5 × mit 10 ml Äther bei -50°C gewaschen und dann am Hochvak. bei -30°C 10 h getrocknet. Gelbes Pulver, Ausb. 2.2 g (85%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$). Schmp. 74°C (Zers.) (Gef.: C, 40.62; H, 4.51; Cr, 16.31; P, 9.18. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{CrO}_6\text{P}$ ber.: C, 40.50; H, 4.63; Cr, 15.94; P, 9.50%). IR ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, n-Hexan): 2043 m, 1955 w, 1921 vs, 1908 s, 1882 vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , -25°C , τ -Werte relat. i. TMS): OCH_3 : 6.59 (S, 3); CCH_3 : 8.10 (D, 3); PCH_3 : 8.17 (D, 9); $^3J(\text{PCCH})$: 23.6 Hz; $^2J(\text{PCH})$: 12.5 Hz.

2. *Darstellung von Pentacarbonyl-tributylphosphin(methoxymethylmethyl)-chrom (IIb)*. Zu einer Lösung von 1.25 g (5 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ in 10 ml Pentan werden 1.01 g (5 mmol) Tributylphosphin bei Raumtemperatur gegeben. Im Verlauf von 20 min. wird die Lösung stufenweise auf -78°C gekühlt, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Nach Dekantieren wird der Niederschlag 3 × mit jeweils 10 ml Pentan bei -50°C gewaschen und dann am Hochvak. bei -10°C 10 h getrocknet. Gelbes Pulver, Ausb. 2.05 g (91%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$). Schmp. 58°C . (Gef.: C, 53.59; H, 7.38; Cr, 11.44; O, 21.30; P, 7.29; $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{CrO}_6\text{P}$ ber.: C, 53.09; H, 7.35; Cr, 11.49; O, 21.22; P, 6.85%). IR ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, n-Hexan): 2043 m, 1956 w, 1919 vs, 1905 s, 1886 vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , -20°C , τ -Werte relat. i. TMS): OCH_3 : 6.65 (S, 3) $\text{CCH}_3 + \text{C}_4\text{H}_9$: 8.6 (M, 30).

3. *Thermische Abreaktion von Pentacarbonyl-trimethylphosphin(methoxymethylmethyl)-chrom (IIa)*. 1.96 g (6 mmol) (IIa) werden in 100 ml Benzol gelöst und 2 h bei 60°C gerührt. Hierbei verfärbt sich die Lösung von gelb nach dunkelrot. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (20 cm, \varnothing 2.5 cm) mit Pentan bei -5°C chromatographiert, wobei man der Reihe nach eine gelbe, eine orangerote und eine rote Zone abtrennen kann. Durch Umkristallisieren aus Pentan werden die Zonen weitergereinigt.

1. Zone: Gemisch aus ca. 30% $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ und 70% $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$, Ausb. 50 mg [3%, bez. auf (IIa)]. Identifikation durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [9, 10].

2. Zone: *trans*- $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ (IVa), orangerote Kristalle, Ausb. 120 mg [6%, bez. auf (IIa)]. Identifikation durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [5].

3. Zone: *cis*- $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ (IIIa), rote Kristalle, Ausb. 1.14 g [64%, bez. auf (IIa)]. Identifikation durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [5].

4. *Thermische Abreaktion von Pentacarbonyl-tributylphosphin(methoxymethylmethyl)-chrom (IIb)*. Wie bei 3. werden 1.81 g (4 mmol) (IIb) in 100 ml Hexan bei 70°C gerührt und aufgearbeitet. Man erhält in dieser Reihenfolge eine gelbe, eine orangerote und eine rote Zone.

1. Zone: Gemisch aus $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]$ und *trans*- $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2$, Ausb. 140 mg. Identifikation durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [10, 11].

2. Zone: *trans*- $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]$ (IVb), orangerote Kristalle, Ausb. 380 mg [22%, bez. auf (IIb)]. Identifikation durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [5].

3. Zone: *cis*- $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]$ (IIIb), rote Kristalle, Ausb.

760 mg [45%, bez. auf (IIb)]. Identifikation durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [5].

5. *Photochemische Abreaktion von (IIb)*. In einer Bestrahlungsapparatur [5] werden 2,26 g (5 mmol) (IIb) in 250 ml Benzol 5 h bei Raumtemperatur dem UV-Licht (Labortauchlampe TQ150, Quarzlampen GmbH, Hanau) ausgesetzt. Weitere Aufarbeitung wie bei 4.

6. *Photochemische Abreaktion von (IIb) bei tiefen Temperaturen*. Analog 5. werden 2,26 g (5 mmol) (IIb) in 250 ml Pentan/Toluol (1/1) 5 h bei -15°C bestrahlt und anschliessend weiterverarbeitet.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn - Bad Godesberg sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Literatur

- 1 H. Fischer und E.O. Fischer, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 2 H. Werner und H. Rascher, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 181.
- 3 U. Klabunde, Dissertation Northwestern University, Evanston (Ill., U.S.A.), 1967; E.O. Fischer und U. Klabunde, unveröffentlichte Arbeiten.
- 4 E.O. Fischer, H. Fischer und H. Werner, Angew. Chem., 84 (1972) 682; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 644.
- 5 E.O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 6 F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und E.O. Fischer, Angew. Chem., 84 (1972) 679; Angew. Chem. Int. Ed; Engl., 11 (1972) 643.
- 7 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber., 106 (1973) 1262.
- 8 H. Werner und H. Rascher, Helv. Chim. Acta, 51 (1968) 1765.
- 9 R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, Inorg. Chem., 9 (1970) 2030.
- 10 E.O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber., 100 (1967) 2445.
- 11 T.A. Magee, C.N. Matthews, T.S. Wang und J.H. Wotiz, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 3200.