

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

111. Jahrg. Nr. 10

3283 – 3524

Übergangsmetallsubstituierte Ylide von Chrom, Molybdän und Wolfram

Fritz Roland Kreißl*, Wolfgang Uedelhoven und Gerhard Kreis

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 18. Januar 1978

Metallsubstituierte Ylide des Typs $X(\text{CO})_4\text{CrC}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{R}$ (**2a–g**) ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-(4)}, \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-(2,4,6)}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) bilden sich bei der Umsetzung von *trans*-Halogenotetracarbonyl(carbin)chrom-Komplexen **1a–g** mit Trimethylphosphin bei tiefen Temperaturen. Molybdän- und Wolframcarbinokomplexe **3d, 4d, e, h** substituieren bei gleichen Reaktionsbedingungen zusätzlich zur Ylidbildung einen Carbonylliganden durch Trimethylphosphin und führen zu Yliden der allgemeinen Form $X(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{MC}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{R}$ (**5d, 6d, e, h**) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-(4)}, \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{M} = \text{Mo, W}$). Mit überschüssigem Phosphin erfolgt bei **6e** die nochmalige Umsetzung zu $\text{Br}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WC}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-(4)}$ (**7e**). Die diamagnetischen, teilweise sehr thermolabilen Komplexe wurden IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

Transition Metal Substituted Ylides of Chromium, Molybdenum, and Tungsten

Metal-substituted ylides of the type $X(\text{CO})_4\text{CrC}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{R}$ (**2a–g**) ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-(4)}, \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-(2,4,6)}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) are formed by the reaction of *trans*-halogenotetracarbonyl(carbyne)chromium complexes **1a–g** with trimethylphosphine at low temperatures. The reactions of the molybdenum and tungsten carbyne complexes **3d, 4d, e, h** in addition lead to substitution of one CO-ligand by trimethylphosphine with formation of complexes of the type $X(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{MC}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{R}$ (**5d, 6d, e, h**) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-(4)}, \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{M} = \text{Mo, W}$). At higher temperatures **6e** reacts with excess of phosphine to give $\text{Br}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WC}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-(4)}$ (**7e**). The diamagnetic complexes, some of which are extremely thermolabile, were characterized by IR, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, and $^{31}\text{P NMR}$ spectroscopy.

Chem. Ber. 111, 3283 – 3293 (1978)

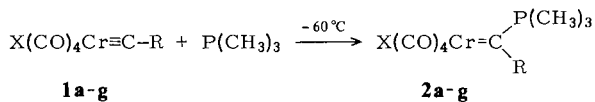
© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1978

Phosphor-Ylide beanspruchen als die stabilsten Vertreter der Ylidklasse in der organischen Chemie in bezug auf ihre synthetische Anwendung großes Interesse. Für die Darstellung werden eine Vielzahl von Reaktionswegen beschrieben¹⁾.

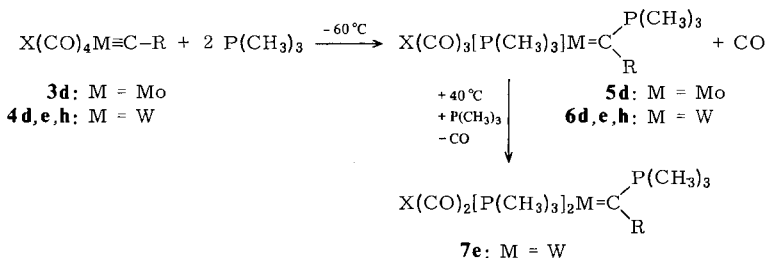
Mit der Umsetzung von Trimethylphosphin mit geeigneten Übergangsmetallcarbin-komplexen wird im folgenden über ein weiteres elegantes Verfahren zur Darstellung neuartiger metallsubstituierter Phosphor-Ylide berichtet. In vergleichbaren Reaktionen waren auch kationische übergangsmetallsubstituierte Ylide^{2,3)} und zweikernige Übergangsmetallkomplexe mit Brücken-Ylidliganden zugänglich⁴⁾.

Ergebnisse

trans-Bromo(alkylcarbin)tetracarbonylchrom (**1a**, **b**) bzw. *trans*-Halogeno(arylcarbin)tetracarbonylchrom (**1c**–**g**) werden bei tiefen Temperaturen mit Trimethylphosphin in Dichlormethan umgesetzt. Die erhaltenen Produkte weisen Summenformeln auf, die formalen 1:1-Carbinkomplex-Phosphinaddukten entsprechen.



X \ R	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	Si(C ₆ H ₅) ₃
Cl	–	–	–	d	–	–
Br	a	b	c	e	g	h
I	–	–	–	f	–	–



Die Komplexe **2a**–**g** fallen als wein- bis dunkelrote, diamagnetische Feststoffe an. In Pentan oder Ether lösen sie sich nahezu nicht, hingegen mit Ausnahme von **2a** und **2c** in Dichlormethan oder Dimethylformamid ausreichend. Allen Verbindungen ist eine ausgeprägte Thermolabilität gemeinsam, die in der Reihenfolge **2g** < **2f** < **2e** < **2c** ≈ **2d** < **2b** < **2a** zunimmt. Die Methylverbindung konnte wegen ihrer extremen Schwer-

¹⁾ A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York, London 1966 (Organic Chemistry, Vol. 7); H. J. Bestmann und R. Zimmermann in G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 3, Wiley Interscience, New York 1972.

²⁾ F. R. Kreißl und P. Stückler, *J. Organomet. Chem.* **110**, C9 (1976).

³⁾ F. R. Kreißl, P. Stückler und E. W. Meinecke, *Chem. Ber.* **110**, 3040 (1977), und dort zit. Lit.

⁴⁾ F. R. Kreißl, P. Friedrich, T. L. Lindner und G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 325 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 314 (1977).

löslichkeit und großen Instabilität nicht mehr spektroskopisch untersucht, jedoch elementaranalytisch abgesichert werden.

Beim Übergang von Chrom zu Molybdän oder Wolfram als Zentralmetall führt die Reaktion der *trans*-Halogeno(arylcarbin)tetracarbonylmetall-Komplexe **3d**, **4d**, **e**, **h** mit Trimethylphosphin neben der Anlagerung des Phosphinmoleküls an das Carbin-C-Atom bei tiefen Temperaturen zur Substitution eines (**5d**, **6d**, **e**, **h**), bei höheren Temperaturen zweier CO-Liganden durch Trimethylphosphin (**7e**)*.

Dieser Carbonyl/Phosphin-Austausch beeinflusst in zweifacher Weise die Eigenschaften der Ylide. Einerseits bewirkt er eine Farbaufhellung von rot nach gelb, zum anderen sind die diamagnetischen Molybdän- (**5d**) und Wolframkomplexe (**6d**, **e**, **h** und **7e**) in Stickstoffatmosphäre sowohl in Substanz als auch in Lösung relativ stabil und stehen somit auch für IR-spektroskopische Untersuchungen zur Verfügung. Das Löslichkeitsverhalten entspricht annähernd dem der Chromverbindungen. Die als Ausgangsverbindungen benötigten *trans*-Halogenotetracarbonylcarbin-Komplexe wurden zum Teil (**1b**, **d–g**, **3d**, **4d**) erstmals dargestellt und charakterisiert.

Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Die Aufnahme von IR-Spektren gelang bisher nur bei den Yliden des Molybdäns und Wolframs, da die Chromverbindungen extrem thermolabil sind. Für die Komplexe **5d**, **6d**, **e** und **h** beweist das Muster der νCO -Banden eine meridionale Anordnung der drei Carbonylliganden. Das Auftreten zweier νCO -Absorptionen bei **7e** ergibt sich aus der *cis*-Stellung beider CO- und damit auch der Phosphingruppen zueinander. Die Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. νCO -Absorptionen der Komplexe in CH_2Cl_2 (cm^{-1})

5d	2008 m	1953 vs	1896 s
6d	2013 m	1921 vs	1855 s
6e	2019 m	1922 vs	1855 s
6h	2020 m	1916 vs	1885 s
7e	1923 s		1822 s

Die Diskussion der NMR-Spektren soll vornehmlich am Beispiel des Komplexes **2e**, einem einfachen und zugleich relativ gut löslichen Vertreter dieser Reihe erfolgen. Hier beobachtet man im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ in CD_2Cl_2 (Tab. 2) insgesamt drei Signale bei $\delta = 6.90$ (4H, m), 2.32 (3H, d) und 1.72 (9H, d), wobei die letzten beiden mit 2.5 bzw. 12.0 Hz in Dubletts aufgespalten werden. Die chemischen Verschiebungen, die Intensitäten und die Multiplizitäten der Signale ergeben ihre Zuordnung zu einer Aryl-, einer Methyl- und zu drei äquivalenten *P*-Methylgruppen. Das *P*-Methylsignal selbst wird gegenüber dem des freien Trimethylphosphins⁵⁾ kräftig nach niederen Feldstärken verschoben. Zusammen mit der Vergrößerung der $^{31}\text{P-C-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstante von

* *Nachr. b. d. Korr.* (26. 7. 78): Bei vergleichbaren Bedingungen führen **2a–g** unter Spaltung der Metall-Ylid-Kohlenstoffbindung zu kationischen Halbyliden der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{R}-\text{C}(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{X}^-$.

⁵⁾ *H. Elser und H. Dreeskamp*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 619 (1969).

2.7 auf 12 Hz spricht dies für ein vierbindiges Phosphoratom mit positiver Aufladung^{6,7)}. Bei kationischen metallsubstituierten Yliden³⁾, monomeren^{8,9)} und verbrückten Ylidkomplexen und bei Methylphosphonium-Ionen⁷⁾ wurden vergleichbare chemische Verschiebungen und ähnlich große Kopplungskonstanten beobachtet.

Tab. 2. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen der metallsubstituierten Ylide und der Ausgangscarbinkomplexe in CD₂Cl₂. Chemische Verschiebungen relativ CDHCl₂ = 5.40 ppm. Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

	δ arom.	δ aliph.	δ C—P(CH ₃) ₃	δ M—P(CH ₃) ₃
1b	7.39 (5, m)	3.92 (2, s)		
2b	7.21 (5, m)	5.15 (2, d, 27.0)	1.77 (9, d, 12.0)	
2c	7.42 (5, m)		1.81 (9, d, 12.0)	
1d	7.37 (4, m)	2.38 (3, s)		
2d	6.88 (4, m)	2.30 (3, br)	1.85 (9, d, 11.3)	
1e	7.45 (4, m)	2.44 (3, s)		
2e	6.90 (4, m)	2.32 (3, d, 2.5)	1.72 (9, d, 12.0)	
1f	7.42 (4, m)	2.35 (3, s)		
2f	6.97 (4, m)	2.31 (3, d, 2.5)	1.72 (9, d, 12.0)	
1g	6.88 (2, s)	2.61 (6, s) 2.25 (3, s)		
2g	6.95 (2, s)	2.27 (6, s) 1.93 (3, s)	1.34 (9, d, 12.0)	
3d	7.38 (4, m)	2.36 (3, s)		
4d	7.36 (4, m)	2.39 (3, s)		
5d	7.26 (4, m)	2.28 (3, d, 1.1)	1.76 (9, d, 12.8)	1.52 (9, d, 8.6)
6d	7.35 (4, m)	2.38 (3, d, 1.2)	1.77 (9, d, 12.0)	1.70 (9, d, 8.0)
6e	7.48 (4, m)	2.27 (3, d, 1.5)	1.68 (9, d, 12.8)	1.63 (9, d, 7.5)
6h	8.08 (15, m) 7.35		1.43 (9, d, 12.9)	1.61 (9, d, 8.6)
7e	7.25 (4, m)	2.23 (3, br)	1.77 (9, d, 12.3)	1.61 (9, d, 8.3) 0.90 (9, d, 7.2)

Beim Austausch eines Toly- gegen einen Benzylsubstituenten erfahren die Methylenprotonen in **2b** gegenüber denen im Ausgangscarbinkomplex **1b** eine paramagnetische Verschiebung um 1.22 ppm. Sie erscheinen nun mit δ = 5.15 im selben Bereich wie bei (Benzylmethoxycarben)pentacarbonylchrom (δ = 5.36)¹⁰⁾ und deuten für beide Verbindungen auf vergleichbare elektronische Verhältnisse hin. Die mit 27.0 Hz den entsprechenden Wert in (C₂H₅)₃P=CHCH₃¹¹⁾ übersteigende Phosphor-Methylenprotonen-Kopplungskonstante ist gut mit der Annahme einer Ylidstruktureinheit bei **2b** vereinbar.

Die Ergebnisse der ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 3) bestätigen die aus den ¹H-NMR-Spektren gewonnenen Strukturvorstellungen. Die Umwandlung der Carbin- in die Ylidverbindungen bewirkt neben einer geringen Aufspaltung (bis zu 9.8 Hz) eine schwache

⁶⁾ C. E. Griffin und M. Gordon, J. Organomet. Chem. **3**, 414 (1965).

⁷⁾ H. Dreeskamp, H. Elser und C. Schumann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 751 (1966).

⁸⁾ F. R. Kreißl und W. Held, J. Organomet. Chem. **86**, C 10 (1975).

⁹⁾ F. R. Kreißl und W. Held, Chem. Ber. **110**, 799 (1977).

¹⁰⁾ H. J. Kollmeier, Dissertation Techn. Univ. München 1970.

¹¹⁾ H. Schmidbaur und W. Fronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen der Ylide und Ausgangs-carbinkomplexe in CD_2Cl_2 (a) bzw. $[\text{D}_7]\text{DMF}$ (b). Chemische Verschiebungen relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ppm bzw. $(\text{CD}_3)_2\text{NCDO} = 163.00$ ppm; ^3P - ^{13}C -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern, (c) Signal liegt unter dem Lösungsmittelpeak

	M-C	CO	$\text{C}_{\text{aromat.}}$		$\text{C}_{\text{aliphat.}}$	M-PCH ₃	C-PCH ₃	Solvens	
1b	334.44	207.03	132.16	129.68	129.03	128.06	61.71	a	
2b	323.11 (9.8)	219.22 (4.9)	137.88 (9.8)	129.03	127.84	126.76	68.78 (17.1)	13.54 (51.3)	a
1d	318.15	208.32	144.24	144.13	131.57	129.14	22.22	a	
2d	318.89	221.69	c	135.27	129.23	119.79 (7.3)	21.03	11.80 (56.2)	b
1e	319.12	207.68	144.56	144.24	131.40	129.46	22.55	a	
2e	311.14 (4.9)	218.68 (4.9)	162.63 (12.2)	135.39	128.60	118.29 (7.3)	20.93	12.08 (53.7)	a
1f	319.23	206.60	144.56	143.59	131.08	129.35	22.55	a	
2f	319.34 (2.4)	220.40	c	135.39	129.24	119.37 (7.3)	21.14	11.43 (53.7)	b
1g	323.44	208.76	144.24	143.81	129.03		22.22 (C ₄) 21.15 (C _{2,6})	a	

Tab. 3 (Fortsetzung)

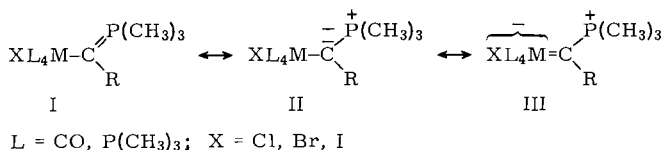
	M-C	CO	C _{aromat.}		C _{aliphat.}		M-PCH ₃	C-PCH ₃	Solvens
2g	321.22 (7.3)	219.97 (4.9)	162.80 (9.8)	136.15	129.14	125.09 (7.3)	22.22 (C _{2,6}) 20.93 (C ₄)	14.46 (53.7)	a
3d	291.07	199.26	143.38	141.54	131.19	129.14	22.12		a
4d	274.1	193.87	144.56	142.73	131.29	129.14	22.12		a
5d	244.63 (7.3)	221.75 (17.1) 201.90 (7.3)	141.22 (4.9)	135.39	129.46		21.04	16.88 (26.9)	a
6d	241.39 (7.3)	213.77 (12.2) 206.9 (7.3)	142.84 (9.8)	136.26	130.75	129.78	21.47	13.22 (56.2)	a
4e	271.43	191.27	142.73	141.54	129.78	127.84	20.93		a
6e	239.56 (7.3)	212.26 (12.2) 205.90 (7.3)	142.51 (4.9)	136.15	129.78		21.36	18.34 (29.3)	a
4h	337.14	192.57	135.72	131.73	130.75	128.60			a
6h	235.78 (7.3)	209.46 (12.2) 205.19 (9.8)	137.88	136.47	130.32	128.27		17.64 (31.7)	a

Verschiebung des Signals für das metallkoordinierte Ylidkohlenstoffatom. Der Übergang von einem sp - zu einem sp^2 -hybridisierten C-Atom sollte in der Regel mit einer Tieffeldverschiebung des betreffenden Signals verbunden sein¹²⁾. Diese jedoch wird bei der Addition des Phosphins durch eine partielle Ladungsübertragung vom Phosphor teilweise kompensiert, und man beobachtet letztlich nur eine schwache paramagnetische oder sogar geringe diamagnetische Verschiebung. Die vergleichbare Umwandlung von kationischen Carbinkomplexen in kationische metallsubstituierte Ylide bewirkt hingegen eine Hochfeldverschiebung bis zu 40 ppm^{2,3)}, während eine Umwandlung in Ylidkomplexe mit einer zusätzlichen Abschirmung von ca. 250 ppm verbunden ist⁹⁾.

Für die Carbonylliganden beobachtet man ein um ca. 10–20 ppm paramagnetisch verschobenes Signal, welches bei einigen Chromyriden infolge einer ^{31}P - ^{13}C -Kopplung in ein Dublett aufgespalten wird. Das Auftreten nur einer Carbonylresonanz für alle vier CO-Liganden muß mit einer zeitlichen Ausmittelung möglicher Einstellungen des Ylidliganden $\text{C}(\text{R})\text{P}(\text{CH}_3)_3$ bezüglich der $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}$ -Einheit erklärt werden.

Multiplizität und Lage der Signale der ylidischen P -Methylgruppen liefern einen weiteren wichtigen Hinweis auf die Konstitution der Verbindungen **2a–g**, **5d**, **6d**, **e** und **h**. Eine chemische Verschiebung von $\delta = 11.8$ – 15.3 und die Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C})$ von ca. 54 Hz sprechen eindeutig für das Vorliegen eines vierfach gebundenen Phosphoratoms mit positiver Ladung¹³⁾. Vergleichbare Aufspaltungen finden sich bei Trimethylmethylenphosphoran¹⁴⁾, bei ein- und zweikernigen Ylidkomplexen^{9,4)} und in kationischen metallsubstituierten Yliden^{2,3)}.

Der aus der Entschirmung der Methylenkohlenstoffatome abzuleitende hohe Doppelbindungsanteil der $\text{M}=\text{C}$ -Bindung wird durch eine kürzlich an $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{BCl}_4]$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse¹⁵⁾ bestätigt. Der hierbei mit 197(1) pm gefundene $\text{Re}-\text{C}$ -Abstand ist kürzer als die Metall-Carbenkohlenstoffbindung im isoelektronischen $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (213–215 pm)¹⁶⁾. Von denkbaren Grenzstrukturen I–III gibt der Vorschlag III die Bindungsverhältnisse der Ylide am treffendsten wieder. Die unterschiedliche chemische Verschiebung der Methylenkohlenstoffatome bei den Chrom- einerseits und den Molybdän- bzw. Wolfram-Yliden andererseits ($\Delta\delta \approx 50$ ppm) ist vor allem auf das Zentralmetall zurückzuführen. Vergleichbare Differenzen finden sich auch bei den entsprechenden Ausgangscarbinkomplexen.



Für **2f** und **6h** wurden zusätzlich ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektren aufgenommen (CD_2Cl_2 , -60°C). Bei **2f** findet man ein scharfes Singulett bei $\delta = 2.93$ (relat. H_3PO_4 ext.). Im

¹²⁾ G. B. Stothers, Carbon 13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

¹³⁾ F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4940 (1969).

¹⁴⁾ H. Schmidbauer, W. Buchner und D. Scheuzow, Chem. Ber. **106**, 1251 (1973).

¹⁵⁾ F. R. Kreißl und P. Friedrich, Angew. Chem. **89**, 553 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 543 (1977).

¹⁶⁾ C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell und J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2127 (1977).

Spektrum von **6h** erscheint für den ylidischen Phosphor ebenfalls ein Singulett bei $\delta = 32.0$, ein zweites tritt für die $M-P(CH_3)_3$ -Gruppe bei $\delta = -30.66$ auf. Letzteres begleiten zwei Satelliten, die durch Kopplung des Phosphorkerns mit dem Isotop ^{183}W verursacht werden [$^1J(^{183}W-^{31}P) = 204.1$ Hz].

Wir danken Herrn Professor Dr. E. O. Fischer für die Bereitstellung wertvoller Institutsmittel, Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Dipl.-Chem. H. Hollfelder für die Überlassung der Substanz **4h** sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

Für Bortrichlorid danken wir der Firma *Elektroschmelzwerk Kempten*, für Trimethylphosphin der *Knappsack AG* recht herzlich.

Experimenteller Teil

1H -NMR-Spektren: Jeol C 60 HL-Spektrometer. — ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker HFX 90-Gerät bei 22.63 MHz bzw. bei 36.43 MHz (Auflösung 0.11 bzw. 0.08 ppm). — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer Mod. 21 mit LiF-Optik.

Darstellung der Verbindungen

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium/Kalium-Legierung, Tetraphosphordecaoxid) und N_2 -gesättigt. **1a**¹⁷⁾, **1c**¹⁷⁾, **4e**¹⁸⁾ und **4h**¹⁹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

1. *trans-Tetracarbonylchloro(4-methylphenylcarbin)chrom* (**1d**): In einen 250-ml-Zweihalskolben mit Stickstoffansatz, Überdruckventil und Magnetrührer werden bei $-78^\circ C$ 2.00 g (17.00 mmol) Bortrichlorid einkondensiert. Anschließend fügt man 150 ml Pentan und 1.63 g (5.00 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(4-methylphenyl)carben]chrom²⁰⁾ hinzu, erwärmt unter Rühren langsam auf $-20^\circ C$ und rührt bei dieser Temp. noch solange, bis die Gasentwicklung beendet und die überstehende Lösung farblos ist. Der Carbinkomplex scheidet sich dabei als gelber Niederschlag aus. Zur vollständigen Fällung kühlt man auf $-100^\circ C$, dekantiert und wäscht den Rückstand bei $-50^\circ C$ zweimal mit je 50 ml Pentan. Das rohe Kristallpulver wird in möglichst wenig Methylenchlorid aufgenommen und über eine mit Kieselgel beschickte Fritte (D 3) bei $-78^\circ C$ filtriert. Das Filtrat engt man i. Hochvak. auf 10 ml ein und fällt den Carbinkomplex durch Zugabe von 150 ml Pentan bei $-100^\circ C$ aus. Zur Reinigung wäscht man mehrmals mit je 50 ml Pentan und trocknet schließlich 24 h i. Hochvak. bei $-40^\circ C$. Gelbes, extrem pyrophores Pulver, Ausb. 1.00 g (68%, bez. auf den Carbenkomplex). — IR (CH_2Cl_2): 2111 vw, 2047 vs cm^{-1} .

$C_{12}H_7ClCrO_4$ (302.6) Ber. C 47.63 H 2.33 Cr 17.18
Gef. C 47.40 H 2.66 Cr 16.63
Molmasse 302 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

2. *trans-Bromotetracarbonyl(4-methylphenylcarbin)chrom* (**1e**): Zur Lösung von 1.63 g (5.00 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(4-methylphenyl)carben]chrom²⁰⁾ in 20 ml Pentan werden bei $-20^\circ C$ unter Rühren langsam 0.60 g (5.00 mmol) Bortribromid getropft. Dabei fällt der

¹⁷⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **85**, 615 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 564 (1973).

¹⁸⁾ E. O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 53 (1977); A. Schwanzer, Dissertation, Techn. Univ. München 1976.

¹⁹⁾ E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl und G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 416 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 401 (1977).

²⁰⁾ E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **28**, 237 (1973).

Carbinkomplex als gelber Niederschlag aus. Nach Beendigung der Gasentwicklung dekantiert man die überstehende Lösung und entfernt das restliche Lösungsmittel bei -40°C i. Hochvak. Die Reinigung des rohen Kristallpulvers erfolgt wie unter 1. Gelbes Pulver, Ausb. 1.10 g (63%, bez. auf den Carbenkomplex). – IR (CH_2Cl_2): 2110 vw, 2049 vs cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrCrO}_4$ (347.1) Ber. C 41.53 H 2.03 Br 23.02 Cr 14.98 O 18.44
Gef. C 41.42 H 2.07 Br 23.10 Cr 15.20 O 18.55
Molmasse 347 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

3. *trans*-Tetracarbonyliodo(4-methylphenylcarbin)chrom (**1f**): Analog 2. werden 1.63 g (5.00 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(4-methylphenyl)carben]chrom²⁰⁾ mit 3.00 g (7.00 mmol) Aluminiumtriiodid umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbes Kristallpulver, Ausb. 0.86 g (44% bez. auf den Carbenkomplex). IR (CH_2Cl_2): 2103 vw, 2042 vs cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{CrIO}_4$ (394.1) Ber. C 36.57 H 1.79 Cr 13.19 O 16.24
Gef. C 36.65 H 2.08 Cr 13.21 O 16.30
Molmasse 394 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

4. *trans*-Bromotetracarbonyl(2,4,6-trimethylphenylcarbin)chrom (**1g**): 1.80 g (5.00 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(2,4,6-trimethylphenyl)carben]chrom²⁰⁾ werden, wie unter 2. beschrieben, mit 0.60 g (5.00 mmol) Bortribromid umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle. Ausb. 1.33 g (71%, bez. auf den Carbenkomplex). – IR (CH_2Cl_2): 2105 vw, 2045 vs cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrCrO}_4$ (375.2) Ber. C 44.82 H 2.96 Br 21.30 Cr 13.86 O 17.06
Gef. C 44.75 H 3.00 Br 21.40 Cr 13.92 O 16.90
Molmasse 375 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

5. *trans*-Bromotetracarbonyl[(phenylmethyl)carbin]chrom (**1b**): 1.63 g (5.00 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(phenylmethyl)carben]chrom²⁰⁾ werden in 40 ml Pentan von -30°C gelöst und entsprechend 2. mit 0.60 g (5.00 mmol) Bortribromid zur Reaktion gebracht. Die Reinigung des rohen Kristallpulvers erfolgt durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Pentan bei -60°C . Gelbes Pulver, Ausb. 0.73 g (42%, bez. auf den Carbenkomplex). – IR (CH_2Cl_2): 2119 vw, 2050 vs cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrCrO}_4$ (347.1) Ber. C 41.53 H 2.03 Br 23.02 Cr 14.98 O 18.44
Gef. C 41.36 H 2.08 Br 22.80 Cr 15.10 O 18.15
Molmasse 347 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

6. *trans*-Bromotetracarbonyl[1-(trimethylphosphoranylid)ethyl]chrom (**2a**): Zu einer Lösung von 0.81 g (3.00 mmol) *trans*-Bromotetracarbonyl(methylcarbin)chrom (**1a**)¹⁷⁾ in 20 ml Methylenchlorid gibt man bei -60°C 0.50 g (6.57 mmol) Trimethylphosphin, wobei rasch ein Farbumschlag nach weinrot erfolgt. Man rührt noch 8 h, fällt dann das Ylid durch Zugabe von 50 bis 100 ml Pentan vollständig aus und wäscht bei -100°C mehrmals mit je 10 ml Pentan, bis die Pentanphase farblos bleibt. Anschließend wird 48 h i. Hochvak. bei -60°C getrocknet. Rotes Kristallpulver, Ausb. 0.93 g (89%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BrCrO}_4\text{P}$ (347.1) Ber. C 31.15 H 3.49 Cr 14.98 Gef. C 31.51 H 3.99 Cr 14.57

7. *trans*-Bromotetracarbonyl[2-phenyl-1-(trimethylphosphoranylid)ethyl]chrom (**2b**): 0.69 g (2.00 mmol) **1b** werden analog 6. mit 0.50 g (6.57 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ umgesetzt und aufgearbeitet. Weinrotes Pulver. **2b** ist nur als Addukt mit einem Molekül Methylenchlorid zu erhalten. Ausb. 0.93 g (92%, bez. auf **1b**).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{BrCrO}_4\text{P} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (508.1) Ber. C 37.82 H 3.57 Cr 10.23 Gef. C 37.63 H 3.77 Cr 9.72

8. *trans*-Bromotetracarbonyl[α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl]chrom (**2c**): Wie bei 6. beschrieben, wird 1.00 g (3.00 mmol) **1c** mit 0.50 g (6.57 mmol) $P(CH_3)_3$ umgesetzt und aufgearbeitet. Rote Kristalle, Ausb. 1.13 g (92%, bez. auf **1c**).

$C_{14}H_{14}BrCrO_4P$ (490.1) Ber. C 41.10 H 3.45 Cr 12.71 Gef. C 40.95 H 3.65 Cr 12.85

9. *trans*-Tetracarbonylchloro[4-methyl- α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl]chrom (**2d**): 0.91 g (3.00 mmol) **1d** werden entsprechend 6. mit 0.50 g (6.57 mmol) Trimethylphosphin versetzt und weiterverarbeitet. Nach der Reinigung erhält man violettrotes Kristallpulver. **2c** ist nur als Addukt mit einem Molekül Methylenchlorid zu erhalten. Ausb. 1.27 g (92%, bez. auf **1d**).

$C_{15}H_{16}ClCrO_4P \cdot CH_2Cl_2$ (463.7) Ber. C 41.25 H 3.91 Cr 11.21 Gef. C 41.43 H 4.19 Cr 11.26

10. *trans*-Bromotetracarbonyl[4-methyl- α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl]chrom (**2e**): 1.04 g (3.00 mmol) **1e** werden, wie unter 6. angegeben, mit 0.50 g (6.57 mmol) $P(CH_3)_3$ umgesetzt. Weinrotes Pulver, Ausb. 1.14 g (90%, bez. auf **1e**).

$C_{15}H_{16}BrCrO_4P$ (423.2) Ber. C 42.58 H 3.81 Cr 12.29 Gef. C 42.77 H 3.97 Cr 12.14

11. *trans*-Tetracarbonyliodo[4-methyl- α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl]chrom (**2f**): 0.39 g (1.00 mmol) **1f** setzt man wie bei 6. mit 0.50 g (6.57 mmol) Trimethylphosphin um und arbeitet auf. Rosarotes Pulver, Ausb. 0.41 g (88%, bez. auf **1f**).

$C_{15}H_{16}CrIO_4P$ (470.2) Ber. C 38.32 H 3.43 Cr 11.06 Gef. C 38.27 H 3.58 Cr 10.51

12. *trans*-Bromotetracarbonyl[2,4,6-trimethyl- α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl]chrom (**2g**): Entsprechend 6. werden 0.75 g (2.00 mmol) **1g** mit 0.50 g (6.57 mmol) Trimethylphosphin versetzt und aufgearbeitet. Weinrotes Pulver, Ausb. 0.77 g (85%, bez. auf **1g**).

$C_{17}H_{20}BrCrO_4P$ (451.2) Ber. C 45.25 H 4.47 Cr 11.52 Gef. C 44.80 H 4.83 Cr 11.20

13. *trans*-Tetracarbonylchloro(4-methylphenylcarbin)molybdän (**3d**): Wie unter 1. beschrieben, werden 5.10 g (15.00 mmol) Pentacarbonyl[ethoxy(4-methylphenyl)carben]molybdän²¹⁾ mit 2.32 g (20.00 mmol) Bortrichlorid umgesetzt. Nach Reinigung und Trocknen i. Hochvak. (12 h, $-20^\circ C$) erhält man **3d** analysenrein als gelbes Pulver. Ausb. 3.69 g (71%, bez. auf den Carbenkomplex). – IR (CH_2Cl_2): 2028 cm^{-1} .

$C_{12}H_7ClMoO_4$ (346.6) Ber. C 41.59 H 2.04 Gef. C 41.42 H 2.14

14. *trans*-Tricarbonylchloro[4-methyl- α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl](trimethylphosphin)-molybdän (**5d**): Eine Lösung von 1.73 g (5.00 mmol) **3d** in 20 ml CH_2Cl_2 wird bei $-50^\circ C$ mit 0.76 g (10.00 mmol) Trimethylphosphin versetzt und dann 4 h gerührt. Anschließend fällt man bei $-78^\circ C$ durch Zugabe von 5 ml Ether und 50 ml Pentan den Komplex als gelbes Pulver aus. Durch Umfällen aus Methylenchlorid/Pentan wird das Ylid gereinigt und anschließend 12 h i. Hochvak. getrocknet. Gelbe Kristalle, Ausb. 2.00 g (85%, bez. auf **3d**).

$C_{17}H_{25}ClMoO_3P_2$ (470.7) Ber. C 43.38 H 5.35 Mo 20.38 Gef. C 43.00 H 5.14 Mo 20.40

15. *trans*-Tetracarbonylchloro(4-methylphenylcarbin)wolfram (**4d**): Entsprechend 13. werden 6.87 g (15.00 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(4-methylphenyl)carben]wolfram¹⁸⁾ und 2.32 g (20.00 mmol) Bortrichlorid umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbes Pulver, Ausb. 4.70 g (72%, bez. auf den Carbenkomplex). – IR (CH_2Cl_2): 2121 vw, 2033 vs cm^{-1} .

$C_{12}H_7ClO_4W$ (434.5) Ber. C 33.17 H 1.62 Gef. C 33.27 H 1.67

16. *trans*-Tricarbonylchloro[4-methyl- α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl](trimethylphosphin)-wolfram (**6d**): Analog 14. setzt man 2.17 g (5.00 mmol) **4d** mit 0.76 g (10.00 mmol) Trimethylphosphin um. Hellgelbes Pulver, Ausb. 2.29 g (82%, bez. auf **4d**).

$C_{17}H_{25}ClO_3P_2W$ (558.6) Ber. C 36.55 H 4.51 P 11.09 Gef. C 36.36 H 4.32 P 11.34

²¹⁾ F. R. Kreißl und W. Uedelhoven, unveröffentlicht.

17. *trans*-Bromotricarbonyl[4-methyl- α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl](trimethylphosphin)-wolfram (**6e**): 2.39 g (5.00 mmol) **4e** setzt man wie bei 14. mit 0.76 g (10.00 mmol) Trimethylphosphin um. Nach der Reinigung fällt ein hellgelbes Pulver an, Ausb. 2.59 g (86%, bez. auf **4e**).

$C_{17}H_{25}BrO_3P_2W$ (603.1) Ber. C 33.86 H 4.18 P 10.27 Gef. C 33.61 H 4.01 P 10.06

18. *trans*-Bromotricarbonyl(trimethylphosphin)[(trimethylphosphoranyliden)(triphenylsilyl)methyl]wolfram (**6h**): Bei $-60^\circ C$ versetzt man eine Lösung von 3.24 g (5.00 mmol) **4h** in 20 ml Methylenchlorid mit 0.76 g (10.00 mmol) Trimethylphosphin. Nach 6stündigem Rühren und Aufarbeiten wie bei 14. erhält man gelbe Kristalle, Ausb. 2.93 g (76%, bez. auf **4h**).

$C_{28}H_{33}BrO_3P_2SiW$ (771.4) Ber. C 43.60 H 4.31 P 8.03 Gef. C 43.53 H 4.44 P 8.40

19. *trans*-Bromodicarbonyl[4-methyl- α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl]bis(trimethylphosphin)wolfram (**7e**): 1.21 g (2.00 mmol) **6e** werden unter Rühren mit 0.32 g (4.00 mmol) $P(CH_3)_3$ in 30 ml CH_2Cl_2 2 h unter Rückfluß erwärmt, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach rotbraun ändert. Nach Einengen chromatographiert man über eine kühlbare Säule ($l = 30$ cm, $\varnothing = 2$ cm) bei $-25^\circ C$. In Ether/Methylenchlorid (1:1) läuft als erste eine gelbe Zone, welche **7e** enthält. Im Hochvak. wird das Lösungsmittel abgezogen, der Komplex mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach 10 h Trocknen i. Hochvak. erhält man gelbe Kristalle, Ausb. 0.91 g (70%, bez. auf **6e**).

$C_{19}H_{34}BrO_2P_3W$ (651.1) Ber. C 35.05 H 5.26 P 14.27 Gef. C 35.17 H 5.00 P 13.62

[17/78]