

## Die Reaktion von 2,4-Pentandion mit $C_6H_5PCl_2$ -Komplexen: Acetylaceton als Dien-Diol-Ligand

Joachim von Seyerl, Dietmar Neugebauer und Gottfried Huttner \*

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, Postfach 7733, D-7750 Konstanz, und

Carl Krüger \* und Yi-Hung Tsay

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 011325, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 15. Februar 1979

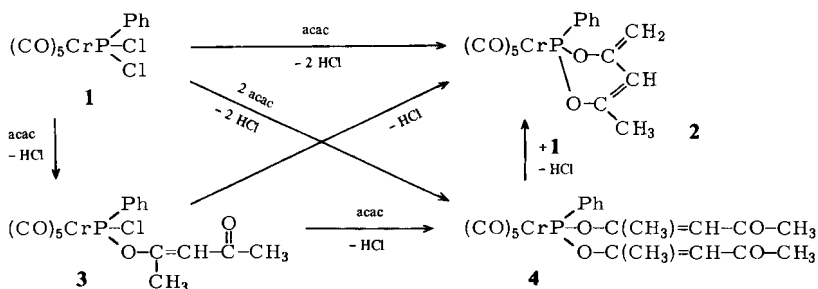
Dichlorphenylphosphan-Komplexe reagieren mit Acetylaceton unter Substitution der Halogenfunktionen durch den Sauerstoff des enolisierten Dions. Dabei können zwei Chlorsubstituenten durch je einen Acetylacetonat-Rest ersetzt werden (**4**, **5**). Unter geeigneten Bedingungen entstehen darüber hinaus 1,3,2-Dioxaphosphorin-Systeme (**2**, **6**), in welchen beide Chlorfunktionen durch die Sauerstoffatome eines in der Dien-Diol-Form gebundenen Acetylacetonrestes substituiert sind. Diese neuen Reaktionen werden am Beispiel von  $(CO)_5Cr$ - und  $(CO)_5W$ -Derivaten des  $C_6H_5PCl_2$  vorgestellt. An **2** und **4** wird die Konstitution durch Röntgenstrukturanalysen exemplarisch belegt.

### Reactions of 2,4-Pentanedione with $C_6H_5PCl_2$ Complexes: Acetylaceton as Diene Diol Ligand

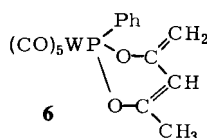
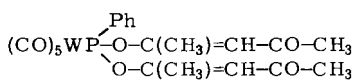
Reaction of dichlorophenylphosphane complexes with acetylaceton results in substitution of the chlorine functions by the oxygen of the enolized dione. One or both chlorine substituents may be replaced by an acetylacetonate group (**4**, **5**). In addition, under appropriate conditions, 1,3,2-dioxaphosphorine systems (**2**, **6**) are formed in which both chlorine functions are substituted by the oxygen atoms of one acetylaceton moiety bonded in its diene diol form. Examples of the new reactions are given for  $(CO)_5Cr$ - and  $(CO)_5W$ -dichlorophenylphosphane complexes. For **2**, **4** the constitution is exemplified by X-ray analyses.

Wir fanden, daß bei der Umsetzung von komplex gebundenen Dichlorphosphanen mit Acetylaceton Substitutionsprodukte in guten Ausbeuten erhalten werden, die sich von der üblichen Enol-Form sowie von der ungewöhnlichen Dien-Diol-Form des Acetylacetons ableiten<sup>1)</sup>.

Bei der Umsetzung von  $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)Cl_2$  mit Acetylaceton in Gegenwart von  $Et_3N$  als Base beobachteten wir die Bildung des zu **2** analogen Komplexes  $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)(C_5H_6O_2)$ , in dem Acetylaceton als 1,3-Dien-2,4-Diol-Ligand gebunden ist<sup>1)</sup>. Wir fanden nun, daß die Reaktion auf andere Dichlorphosphan-Komplexe übertragbar ist und berichten hier über eine weitergehende Untersuchung des Reaktionsverlaufs am Beispiel der Komplexe  $(CO)_5CrPPhCl_2$ ,  $(CO)_5WPPhCl_2$ , deren Ergebnis im Schema für die Chrom-Verbindung dargestellt ist.



acac = 2,4-Pentandion



Eine Lösung von Pentacarbonyl(dichlorphenylphosphan)chrom in Acetylaceton reagiert beim Zutropfen von einem Äquivalent  $\text{NEt}_3$  unter Bildung des Substitutionsproduktes **3**, in dem die Enolform des 2,4-Pentandions über ein Sauerstoffatom kovalent an das Phosphoratom gebunden ist.

**3** ist bei  $20^\circ\text{C}$  nur wenig beständig und wandelt sich unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung in **2** um. Da **2** seinerseits durch  $\text{HCl}$  unter Rückbildung von Acetylaceton zersetzt wird, ist diese Reaktion aber nicht quantitativ.

**3** kann als Zwischenstufe bei der Bildung von **4** und **2** aufgefaßt werden, da aus einer Lösung von **3** in Acetylaceton in Gegenwart eines fünffachen Überschusses an  $\text{NEt}_3$  die Komplexe **4** und **2** als stabile Endprodukte erhalten werden.

Bei kurzer Reaktionszeit (10 min) entsteht vorwiegend **4**, während längere Reaktionszeiten (5 h) zur vorwiegenden Bildung von **2** führen. Weder für die Synthese von **4** noch von **2** ist es jedoch erforderlich, das Zwischenprodukt **3** zu isolieren. Ob bei der Umsetzung von **1** mit einem Überschuß von Acetylaceton und  $\text{NEt}_3$  vorwiegend **2** oder nahezu quantitativ **4** als Endprodukt entsteht, hängt von der Art der Reaktionsführung ab: Vergleichsweise gute Ausbeuten an **2** (33%) erhält man, wenn man eine Lösung von **1** in Acetylaceton in Gegenwart eines 10-molaren Überschusses an  $\text{NEt}_3$  5 h bei  $20^\circ\text{C}$  rührt. Dagegen entsteht die Verbindung **4** in sehr guten Ausbeuten (77%), wenn man eine Lösung von **1** in Acetylaceton bei  $20^\circ\text{C}$  langsam zu einem mindestens 10-molaren Überschuß von  $\text{Et}_3\text{N}$  in Acetylaceton tropft. Bei der Umsetzung von **1** zu **2** kann offenbar auch **4** die Rolle eines Zwischenproduktes spielen: Aus Toluol-Lösungen equimolarer Mengen von **1** und **4** entsteht in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  der Diendiolkomplex **2** in sehr guten Ausbeuten (91%).

Das hiermit am Fall des Komplexes  $(\text{CO})_5\text{CrPPhCl}_2$  exemplarisch belegte Reaktionsschema sollte ähnlich auch für das Reaktionsverhalten anderer Dichlorphosphan-Komplexe zutreffen. Für die Verbindung  $(\text{CO})_5\text{WPPhCl}_2$  wurde dies durch die Synthese der zu **4** und **2** analogen Verbindungen **5** und **6** bestätigt.

## Spektroskopische Daten

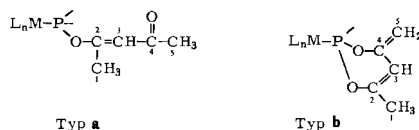
**IR-Spektren:** Im  $\nu_{CO}$ -Bereich zeigen die Verbindungen **2–6** das für eine wenig gestörte  $C_{4v}$ -Symmetrie des Pentacarbonylmetallrestes charakteristische Bandenmuster. Gegenüber den Banden der  $PhPCl_2$ -Ausgangskomplexe sind nur geringfügige Verschiebungen zu beobachten, was auf sehr ähnliche Donor/Akzeptor-Eigenschaften aller Liganden schließen läßt.

Für die Verbindungen **3, 4** und **5** treten jeweils Banden bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  auf, die das Vorliegen nicht koordinierter Ketogruppen andeuten. Die  $C=C-O$ -Gruppierungen geben sich durch Banden im Bereich von  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Starke  $P-O$ -Absorptionen findet man jeweils um  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

**NMR-Spektren:** Die  $^{31}P$ -Resonanzsignale liegen für die Komplexe **2–4** bzw. **5** und **6** jeweils in einem engen Bereich. Die geringe Verschiebung der Signale gegenüber den Signalen der  $PhPCl_2$ -Ausgangsverbindungen stimmt mit der ebenfalls nur geringen Veränderung der Bandenlagen im  $\nu_{CO}$ -Bereich überein.

In den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren geben sich die verschiedenen Koordinationsformen des Acetylacetons in **3, 4** und **5** einerseits (Tab. 1, a) sowie **2** und **6** andererseits (Tab. 1, b) klar zu erkennen.

Tab. 1. NMR-Daten,  $\delta$ -Werte,  $^1H$  rel. ext. TMS, Lösungsmittel  $C_6D_6$ ,  $^{13}C$  bez. auf TMS (gemessen rel. int.  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta = 54$ ,  $T = -40^\circ C$ ),  $^{31}P$  bez. auf  $H_3PO_4$  (gemessen rel. int. TMP,  $\delta = 139$ ,  $T = -40^\circ C$ , Lösungsmittel Toluol)



| Zuordnung |              | 1         | 2     | 3         | 4     | 5           | $^{31}P$ |
|-----------|--------------|-----------|-------|-----------|-------|-------------|----------|
| Typ a     |              |           |       |           |       |             |          |
| <b>3</b>  | $^1H$        | 1.8       | –     | 6.1       | –     | 2.3         | 205      |
| <b>4</b>  | $^1H/^{13}C$ | 1.8/20    | –/165 | 6.0/113.5 | –/198 | 2.3/34      | 196      |
| <b>5</b>  | $^1H/^{13}C$ | 1.75/19.4 | –/164 | 5.9/113   | –/197 | 2.3/32      | 148      |
| Typ b     |              |           |       |           |       |             |          |
| <b>2</b>  | $^1H/^{13}C$ | 1.4/22.6  | –/152 | 4.7/104   | –/149 | 3.9, 4.5/96 | 196      |
| <b>6</b>  | $^1H/^{13}C$ | 1.4/21    | –/147 | 4.6/123   | –/151 | 3.8, 4.4/95 | 147      |

Für die Koordinationsform **a** treten im  $^1H$ -NMR-Spektrum drei Singulets im Intensitätsverhältnis 3:1:3 für die Protonen an C-1, -3 und -5 auf (Tab. 1). Der Koordinationsform **b** entspricht ein Spektrum mit vier Singulets im Intensitätsverhältnis 3:1:1:1, die den Protonen an C-1 und -3 sowie den beiden chemisch verschiedenen Protonen an C-5 zukommen (Tab. 1).

Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum tritt bei der Koordinationsform **b** nur ein Signal im Bereich der Methylkohlenstoffresonanzen auf, während für die Form **a** erwartungsgemäß in diesem Bereich zwei Signale beobachtet werden. Das Kohlenstoffatom C-3 gibt in beiden Fällen zu einem Signal mit deutlicher Phosphorkopplung Anlaß. Die  $CH_2$ -Gruppe der Koordinationsform **b** führt zu einem Signal mit vernachlässigbarer  $^{31}P$ -Kopplung.

Die zwei verschiedenen C–O-Gruppierungen der Koordinationsform **a** führen zu einem Singulett bei tiefem Feld für die Ketogruppe an C-4 und einem Dublett ( $J_{P-C} \approx 15$  Hz) für C-2. Für die Koordinationsform **b** ist der Unterschied der chemischen Umgebung für C-2 und -4 wesentlich geringer, außerdem weisen hier beide Signale eine gleich starke P–C-Kopplung auf.

**Massenspektren:** Für alle Verbindungen lassen sich die Molekül-Ionen und die von ihnen durch sukzessive Abspaltung von  $n$  CO-Gruppen ( $n = 1 - 5$ ) abgeleiteten Fragmente beobachten. Im Fall von **4** und **5** wird jeweils eine weitere Fragmentierungsreihe durch primäre Abspaltung eines  $(CH_3CO)_2CH$ -Restes eingeleitet.

## Strukturanalysen

Der Bau der Moleküle **2** und **4** wurde zusätzlich durch Röntgenstrukturanalysen gesichert (Tab. 2<sup>2)</sup>, Abb. 1, 2).

### Kristalldaten

**4**,  $C_{21}H_{19}CrO_9P$ , Molmasse = 498.36;  $Z = 2$ ; 2587 unabhängige signifikante Intensitäten.

Die Messung erfolgte auf einem Nonius-CAD-4-Diffraktometer.  $\lambda$ -Mo- $K_\alpha = 71.069$  pm, Graphit-Monochromator,  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan,  $\Delta\Theta = 0.8^\circ$ ,  $0.5 \leq \Theta \leq 27.3^\circ$ , max. Meßzeit 2 min/Reflex,  $T = 20^\circ C$ . Lösung: Shel-X, konventionell; Verfeinerung mit voller Matrix, alle Atome anisotrop, keine Wasserstoffe zu lokalisieren,  $R_1 = 0.10$ ,  $R_2 = 0.13$ .

**2**,  $C_{16}H_{11}CrO_7P$ , Molmasse = 398.24,  $Z = 4$ ; 1521 unabhängige Intensitäten ( $I \geq 3\sigma$ ).

Die Messung erfolgte auf einem Syntex-P 2<sub>1</sub>-Diffraktometer.  $\lambda$ -Mo- $K_\alpha = 71.069$  pm, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1^\circ$ ,  $1 \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ C$ . Lösung: Syntex-XTL, konventionell, Verfeinerung mit voller Matrix, teilweise anisotrop,  $R_1 = 0.06$ ,  $R_2 = 0.062$ .

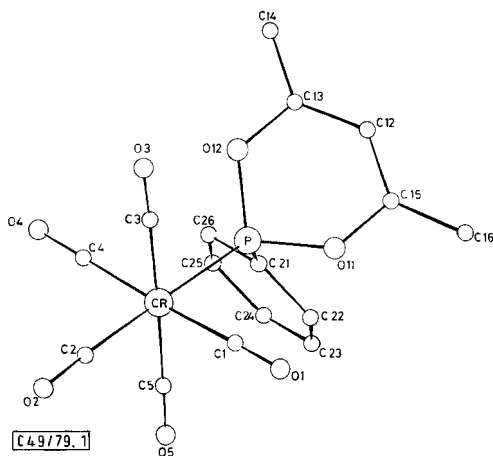


Abb. 1. Die Struktur von **2**

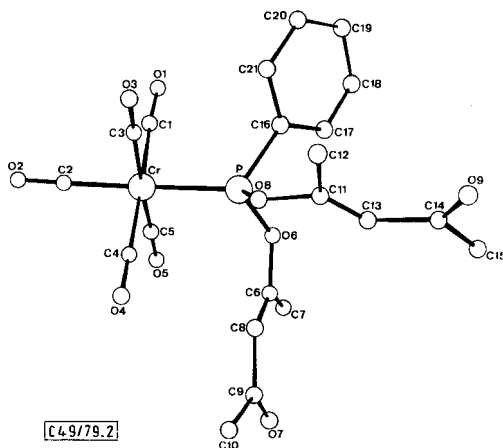


Abb. 2. Die Struktur von **4**

Tab. 2. Geometrische Parameter von 2 und 4

| $\underline{4}$ $C_{24}H_{19}CrO_9P$         |                 |                      |                 | $\underline{2}$ $C_{16}H_{11}CrO_7P$          |            |            |           |
|--|-----------------|----------------------|-----------------|---|------------|------------|-----------|
| Zellkonstanten                               |                 |                      |                 |   |            |            |           |
| a = 921.0, b = 880.6, c = 1544.6 pm;         |                 |                      |                 | a = 1780.1, b = 1216.0, c = 1097.9 pm;        |            |            |           |
| $\beta = 103.8^\circ$ ; Raumgruppe $P 2_1/m$ |                 |                      |                 | $\beta = 131.07^\circ$ ; Raumgruppe $P 2_1/c$ |            |            |           |
| Lageparameter                                |                 |                      |                 |   |            |            |           |
| Atom   | x/a             | y/b                  | z/c             | Atom  | x/a        | y/b        | z/c       |
| Cr   | 0.0359(1)       | 0.2500(1)            | 0.1357(1)       | Cr  | 0.1264(1)  | 0.0915(1)  | 0.4119(1) |
| P  | -0.1294(2)      | 0.2212(3)            | 0.2248(1)       | P1  | 0.2723(1)  | 0.0570(2)  | 0.4697(3) |
| O1   | -0.034(1)       | 0.590(1)             | 0.1237(8)       | O11   | 0.3705(4)  | 0.9389(5)  | 0.6598(6) |
| O2   | 0.249(1)        | 0.298(2)             | 0.0152(7)       | C15   | 0.467(1)   | 0.037(1)   | 0.708(1)  |
| O3   | -0.2236(9)      | 0.197(1)             | -0.0232(5)      | C16   | 0.538(1)   | -0.024(1)  | 0.854(1)  |
| O4   | 0.097(1)        | -0.084(1)            | 0.1394(7)       | O12   | 0.3100(4)  | 0.1565(4)  | 0.4207(7) |
| O5   | 0.293(1)        | 0.307(1)             | 0.3014(6)       | C12   | 0.480(1)   | 0.095(1)   | 0.611(1)  |
| O6   | -0.0606(7)      | 0.2077(8)            | 0.3325(4)       | C13   | 0.407(1)   | 0.155(1)   | 0.473(1)  |
| O7   | 0.206(1)        | -0.160(1)            | 0.4723(5)       | C14   | 0.417(1)   | 0.216(1)   | 0.374(1)  |
| O8   | -0.2352(7)      | 0.9765(9)            | 0.1930(4)       | C21   | 0.280(1)   | -0.062(1)  | 0.377(1)  |
| O9   | -0.6130(8)      | -0.055(1)            | 0.2995(6)       | C22   | 0.315(1)   | -0.161(1)  | 0.460(1)  |
| O1   | -0.005(2)       | 0.462(1)             | 0.1255(8)       | C23   | 0.306(1)   | -0.258(1)  | 0.381(1)  |
| C2   | 0.174(1)        | 0.286(2)             | 0.0630(7)       | C24   | 0.266(1)   | -0.251(1)  | 0.229(1)  |
| C3   | -0.128(1)       | 0.220(1)             | 0.0352(7)       | C25   | 0.233(1)   | -0.158(1)  | 0.143(1)  |
| C4   | 0.079(1)        | 0.041(1)             | 0.1398(7)       | C26   | 0.238(1)   | -0.058(1)  | 0.216(1)  |
| C5   | 0.192(1)        | 0.291(1)             | 0.2367(7)       | C1  | 0.193(1)   | 0.071(1)   | 0.634(1)  |
| C6   | 0.034(1)        | 0.099(1)             | 0.3788(6)       | O1  | 0.2313(5)  | 0.0576(5)  | 0.7654(7) |
| C7   | 0.113(2)        | 0.170(2)             | 0.4636(7)       | C2  | 0.006(1)   | 0.119(1)   | 0.367(1)  |
| C8   | 0.038(1)        | -0.042(1)            | 0.3480(7)       | O2  | -0.0674(5) | 0.1319(6)  | 0.3401(9) |
| C9   | 0.131(1)        | -0.165(2)            | 0.3970(7)       | C3  | 0.158(1)   | 0.242(1)   | 0.449(1)  |
| C10  | 0.129(2)        | -0.310(2)            | 0.345(1)        | O3  | 0.1755(5)  | 0.3347(5)  | 0.4678(8) |
| C11  | -0.361(1)       | 0.034(1)             | 0.2215(7)       | C4  | 0.064(1)   | 0.117(1)   | 0.195(1)  |
| C12  | -0.483(2)       | -0.014(3)            | 0.134(1)        | O4  | 0.0283(4)  | 0.1321(6)  | 0.0635(7) |
| C13  | -0.370(1)       | 0.031(2)             | 0.3021(7)       | C5  | 0.091(1)   | -0.060(1)  | 0.366(1)  |
| C14  | -0.496(2)       | -0.012(2)            | 0.3410(8)       | O5  | 0.0683(4)  | -0.1494(5) | 0.3371(7) |
| C15  | -0.466(1)       | 0.016(3)             | 0.4440(9)       |   |            |            |           |
| C16  | -0.267(1)       | 0.371(1)             | 0.2274(6)       |   |            |            |           |
| C17  | -0.289(2)       | 0.431(2)             | 0.3077(8)       |   |            |            |           |
| C18  | -0.388(2)       | 0.544(2)             | 0.308(1)        |   |            |            |           |
| C19  | -0.484(2)       | 0.592(2)             | 0.227(1)        |   |            |            |           |
| C20  | -0.464(2)       | 0.529(2)             | 0.147(1)        |   |            |            |           |
| C21  | -0.356(2)       | 0.421(2)             | 0.1480(9)       |   |            |            |           |
| Abstände (pm), Winkel (grd.)                 |                 |                      |                 |   |            |            |           |
| Cr - P                                       | 229.8(2)        | Cr - P               | 227.6(4)        |   |            |            |           |
| P - C16                                      | 184(1)          | P - C21              | 181.5(8)        |   |            |            |           |
| P - O6                                       | 163.8(7)        | P - O11              | 163.9(6)        |   |            |            |           |
| P - O8                                       | 160.9(8)        | P - O12              | 162.9(7)        |   |            |            |           |
| O6 - C6                                      | 137(1)          | O8 - C11             | 138(1)          |   |            |            |           |
| C6 - C7                                      | 149(2)          | C11 - C12            | 160(2)          |   |            |            |           |
| C6 - C8                                      | 134(2)          | C11 - C13            | 127(2)          |   |            |            |           |
| C8 - C9                                      | 147(2)          | C13 - C14            | 148(2)          |   |            |            |           |
| C9 - C10                                     | 150(2)          | C14 - C15            | 157(2)          |   |            |            |           |
| C9 - O7                                      | 120(2)          | C14 - O9             | 118(2)          |   |            |            |           |
| Cr - CCo                                     | 188(1) - 192(1) | Cr - CCo             | 187(1) - 190(1) |   |            |            |           |
| C - OCo                                      | 111(2) - 120(2) | C - OCo              | 113(1) - 116(1) |   |            |            |           |
| C - CPh                                      | 135(2) - 141(2) | C - CPh              | 132(1) - 142(1) |   |            |            |           |
| Cr - P <sup>16</sup>                         | 119.7(4)        | Cr - P <sup>16</sup> | 118.7(3)        |   |            |            |           |
| Cr - P - O6                                  | 117.7(3)        | Cr - P - O11         | 116.1(2)        |   |            |            |           |
| Cr - P - O8                                  | 110.2(3)        | Cr - P - O12         | 114.3(3)        |   |            |            |           |
| O6 - P - O8                                  | 108.2(4)        | O11 - P - O12        | 101.2(3)        |   |            |            |           |

[C49/79, Tab. 2]

## Diskussion

Abstände und Winkel in den  $PCr(CO)_5$ -Fragmenten der beiden Verbindungen **2** und **4** sind nahezu identisch. Die Cr-P-Abstände von 229.8(2) pm für **4** und 227.6(4) pm für **2** liegen am kurzen Ende des bisher für Pentacarbonylchrom-Phosphankomplexe gefundenen Bereichs (225–248 pm<sup>3)</sup>) und deuten ebenso wie die langen Cr-C<sub>Co</sub>-Abstände (190 pm für **4**, 189 pm für **2**) auf gut rückbindende Phosphan-Liganden hin.

In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten bindet der Phosphor im Komplex **4** zwei einfach enolierte Acetylacetonreste, welche jeweils über den Enolsauerstoff mit dem Phosphor verknüpft sind. Das Doppelbindungssystem der 2,4-Pentenon-2-olat-Substituenten weist *cis*-Konfiguration auf; seine Gerüstatome liegen

erwartungsgemäß sämtlich jeweils in einer Ebene (max. Abweichung 4.7 bzw. 9.3 pm). Für den Phosphan-Liganden der Verbindung **2** findet man den am Beispiel des Dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan-Komplexes  $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)(C_5H_6O_2)^{11}$  bereits strukturanalytisch gesicherten Bau: Ein Acetylaceton-Rest ist hier über beide Sauerstoffatome seiner Diendiolat-Form an das Phosphoratom gebunden. Sämtliche Gerüstatome des Diendiolat-Substituenten liegen in einer Ebene (max. Abweichung 3.4 pm), die mit der Ebene P, O<sub>11</sub>, O<sub>12</sub> einen Winkel von 37.1° bildet.

Wie im Dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan-Derivat des gleichen Phosphanliganden liegt im Festkörper eine Fehlordnung vor, die eine kristallographische Unterscheidung der Methyl- und der exocyclischen Methylengruppe unmöglich macht. Anders als bei **4**, bei dem die erwartete Alternanz der Bindungslängen im 2,4-Pentanon-2-olat-Liganden deutlich hervortritt, beobachtet man für die C–C-Bindungen im *trans*-1,3-Pentadien-2,4-diolat-Rest von **2** jeweils etwa gleich große Abstände. Während daher die Strukturanalyse eine eindeutige Charakterisierung der Ligandenkonstitution für **2** nicht zuläßt, folgt diese zweifelsfrei aus den NMR-spektroskopischen Daten (siehe oben).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., sowie in besonderer Weise der *Abteilung für Forschungsplanung der Universität Konstanz* für die Unterstützung dieser Arbeit. Für die Durchführung der Elementaranalysen sind wir Frau L. Wohlfahrt dankbar.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub> als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Reagentien durchgeführt. Zur Chromatographie diente eine kühlbare Säule (20 cm, Durchmesser 2.5 cm; silanisierter Kieselgel, Merck, 0.063–0.2 mm, n-Pentan).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker-WP 80-CW-Gerät, 30°C. – <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 80-FT-Gerät, T = –40°C. – IR-Spektren: Shimadzu IR-400-Spektrometer CaF<sub>2</sub>-Küvetten. – Massenspektren: Varian-CH 7-Gerät mit Ofenschiffchen.

*Pentacarbonyl[chlor(1-methyl-3-oxo-1-butenyloxy)phenylphosphan]chrom (3)*: Zu einer Lösung von 1.0 g (2.68 mmol) **1** in 10 ml 2,4-Pentandion werden bei –30°C innerhalb 10 min 0.2 ml (1.4 mmol) Triethylamin getropft. Nach Entfernen des ausgefallenen Triethylammoniumchlorids und Abziehen von überschüssigem 2,4-Pentandion wird das zurückbleibende Öl bei –30°C chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol (5:1) wird ein schwachgelber Vorlauf (**1** und **2**) abgetrennt; **3** wird als breite orange-gelbe Zone mit n-Pentan/Toluol (1:1) eluiert. Ausfällen aus Toluol/Pentan bei –30°C ergibt **3** als dunkelgelbes zersetzliches Öl, das auch nach mehrfachem Ausfällen nicht ganz analysenrein vorliegt. Ausb. 650 mg (1.5 mmol, 56%, bez. auf **1**).

IR, ν<sub>CO</sub> (n-Hexan): 2070 (m), 1998 (sh), 1962 cm<sup>-1</sup> (ss). – MS [*m/e* (rel. Int.)]: M<sup>+</sup> 434 (4), M<sup>+</sup> – 5CO 294 (6), M<sup>+</sup> – 5CO – Cl 259 (4), CrP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)O<sup>+</sup> 176 (14), PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 108 (50), Cr<sup>+</sup> 52 (100).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ClCrO<sub>7</sub>P (434.7) Ber. P 7.13 Gef. P 7.6

*Pentacarbonyl[bis(1-methyl-3-oxo-1-butenyloxy)phenylphosphan]chrom (4)*: Zu einer Mischung von 5 ml Triethylamin und 20 ml 2,4-Pentandion wird bei 20°C innerhalb 10 min eine Lösung von 1.0 g (2.68 mmol) **1** in 10 ml 2,4-Pentandion getropft. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Triethylammoniumchlorid und Abziehen der überschüssigen Reagentien wird der Rückstand aus 5 ml Toluol auf 3 g silanisierteres Silicagel aufgezogen und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Chromatographie bei –30°C ergibt mit n-Pentan/Toluol (1:1) eine schwach gelb gefärbte Zone von **2**. Mit Toluol/THF (10:1) wird eine breite gelbe Zone von **4** eluiert. Nach Abziehen des Lö-

sungsmittels fällt **4** als Öl an, das mit 0.2 ml Benzol durch mehrmaliges Abschrecken auf  $-80^\circ C$  bei  $20^\circ C$  zur Kristallisation gebracht werden kann. Schmp.  $57-60^\circ C$ , Ausb. 1030 mg (2.06 mmol, 77%, bez. auf **1**).

IR,  $\nu_{CO}$  (n-Hexan): 2085 (m), 2000 (sh),  $1875\text{ cm}^{-1}$  (ss). – MS [ $m/e$  (rel. Int.)]:  $M^+$  498 (30),  $M^+ - 5CO$  358 (100),  $M^+ - C_5H_7O_2$  399 (3),  $M^+ - C_5H_7O_2 - 5CO$  259 (14),  $CrP(C_6H_5)O^+$  176 (3),  $PC_6H_5^+$  108 (2),  $Cr^+$  52 (5).

$C_{21}H_{19}CrO_9P$  (498.4) Ber. C 50.61 H 3.85 Cr 10.43 P 6.22

Gef. C 50.74 H 3.90 Cr 10.28 P 6.42

*Pentacarbonyl(6-methyl-4-methylen-2-phenyl-4H-1,3,2-dioxaphosphorin)chrom* (**2**): Die Umsetzung erfolgt ausgehend von 1.0 g (2.68 mmol) **1** wie bei der Synthese von **3**, jedoch verwendet man einen Überschub an Triethylamin (1 ml, 7 mmol) und läßt nach erfolgter Zugabe der Hilfsbase 5 h bei  $20^\circ C$  rühren. Nach Abfiltrieren von Triethylammoniumchlorid und Abziehen der überschüssigen Reagentien zieht man die Rohsubstanz in Toluol auf 3 g Silicagel auf. Chromatographie wie bei **3** ergibt mit n-Pentan/Toluol (5:1) eine schwach gelb gefärbte Zone von **2**, das nach Umkristallisieren aus n-Pentan/Toluol in Form durchscheinender blaßgelber Kristalle vom Schmp.  $91-93^\circ C$  analysenrein erhalten wird. Ausb. 350 mg (33%). Bessere Ausbeuten (91%) ergibt die Umsetzung äquimolarer Mengen von **4** und **1** in Toluol in Gegenwart eines fünfmolaren Überschusses von Triethylamin ( $20^\circ C$ , 48 h), die jedoch die Isolierung von **4** voraussetzt.

IR,  $\nu_{CO}$  (n-Hexan): 2080 (m), 2000 (sh),  $1962\text{ cm}^{-1}$  (ss). – MS [ $m/e$  (rel. Int.)]:  $M^+$  398 (25),  $M^+ - 5CO$  258 (100),  $CrP(C_6H_5)O^+$  176 (40),  $PC_6H_5^+$  108 (80),  $Cr^+$  52 (8).

$C_{16}H_{11}CrO_7P$  (398.2) Ber. C 48.26 H 2.79 Cr 13.06 P 7.78

Gef. C 48.35 H 3.14 Cr 12.8 P 7.52

*Pentacarbonyl[bis(1-methyl-3-oxo-1-butenyloxy)phenylphosphan]wolfram* (**5**): Synthese und Aufarbeitung erfolgen, ausgehend von 1.0 g ( $CO$ )<sub>5</sub>WP( $C_6H_5$ )Cl<sub>2</sub> (2 mmol) analog der Darstellung von **4**. **5** wird mit Toluol in einer braungelben breiten Zone eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels fällt es als braunes Öl aus, das sich erst durch vielfach wiederholtes Digerieren mit n-Pentan und Abschrecken auf  $-196^\circ C$  in ein feinkristallines hellbraunes Pulver umwandeln läßt. Schmp.  $57-60^\circ C$ , Ausb. 610 mg (0.98 mmol, 48%, bez. auf ( $CO$ )<sub>5</sub>WP( $C_6H_5$ )Cl<sub>2</sub>).

IR,  $\nu_{CO}$  (n-Hexan): 2080 (m), 1995 (sh),  $1965\text{ cm}^{-1}$  (ss). – MS [ $m/e$  (rel. Int.)]:  $M^+$  630 (29),  $M^+ - 5CO$  490 (35),  $M^+ - C_5H_7O_2$  531 (66),  $M^+ - 5CO - C_5H_7O_2$  391 (100),  $WP(C_6H_5)O^+$  308 (95).

$C_{21}H_{19}O_9PW$  (630.2) Ber. C 40.03 H 3.04 P 4.92

Gef. C 39.93 H 3.07 P 5.11 Molmasse 630 (MS, bez. auf <sup>184</sup>W)

*Pentacarbonyl(6-methyl-4-methylen-2-phenyl-4H-1,3,2-dioxaphosphorin)wolfram* (**6**): Ausgehend von 1.0 g (2 mmol) ( $CO$ )<sub>5</sub>WP( $C_6H_5$ )Cl<sub>2</sub> erfolgen Darstellung und Aufarbeitung wie bei der Synthese von **2**. Hellgelbe Kristalle vom Schmp.  $96-98^\circ C$ , Ausb. 250 mg (0.47 mmol, 24%, bez. auf ( $CO$ )<sub>5</sub>WP( $C_6H_5$ )Cl<sub>2</sub>).

IR,  $\nu_{CO}$  (n-Hexan): 2085 (m), 1995 (sh), 1960 (ss),  $1930\text{ cm}^{-1}$  (w). – MS [ $m/e$  (rel. Int.)]:  $M^+$  530 (100),  $M^+ - 5CO$  390 (17),  $WP(C_6H_5)O^+$  308 (15),  $PC_6H_5^+$  108 (10),  $W^+$  184 (3).

$C_{16}H_{11}O_7PW$  (530.0) Ber. C 36.26 H 2.09 P 5.84

Gef. C 36.43 H 2.17 P 6.02 Molmasse 530 (MS, bez. auf <sup>184</sup>W)

## Literatur

- 1) J. v. Seyerl, D. Neugebauer und G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 896 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 838 (1977).
- 2) Thermische Parameter und weitere Angaben zu den Strukturen sind auf Anfrage bei einem der Autoren (G. H.) erhältlich.
- 3) *Spec. Period. Rep. Chem. Soc., London, Mol. Struct. Diff. Methods* **3**, 265 ff. (1975); G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.-G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160**, 59 (1978).