

Übergangsmetallkomplexe instabiler Ylide, II¹⁾

Koordinationschemische Stabilisierung von phosphino- und arsinomethylsubstituierten Phosphonium- bzw. Arsoniummethylen an Tetracarbonylchrom

Lothar Weber*, Dietmar Wewers, Wolfgang Meyer und Roland Boese²⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 29. April 1983

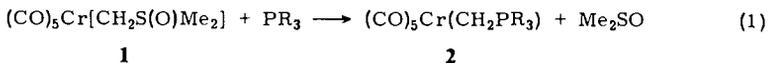
Die Schwefelylidkomplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (**1**) und $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]_2$ (**7**) reagieren mit den symmetrischen ditertiären Phosphanen und Arsanen **5** zu den fünfgliedrigen Metallacylen **6**, welche die im freien Zustand nicht beständigen Ylide $\text{H}_2\text{C}=\text{ER}_2-\text{CR}_2-\text{ER}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) als Chelatliganden tragen. Die Strukturen von **6** werden durch IR-, ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren sowie durch die Röntgenstrukturanalyse des Arsenylidkomplexes **6f** ermittelt.

Transition Metal Complexes of Instable Ylides, II¹⁾

Stabilization of Phosphino- and Arsinomethyl-substituted Phosphonium- and Arsonium Ylides by Coordination to Tetracarbonylchromium

The sulfur ylide complexes $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (**1**) and $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]_2$ (**7**) react with symmetrically substituted ditertiary phosphanes or arsanes such as **5** to yield five-membered metallacycles (**6**), in which the ylides $\text{CH}_2=\text{ER}_2-\text{CR}_2-\text{ER}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) are incorporated as chelate ligands. The free ylidic ligands are not stable. The structures of **6** are elucidated by means of IR, ¹H and ³¹P-NMR spectroscopy as well as by an X-ray structure analysis of **6f**.

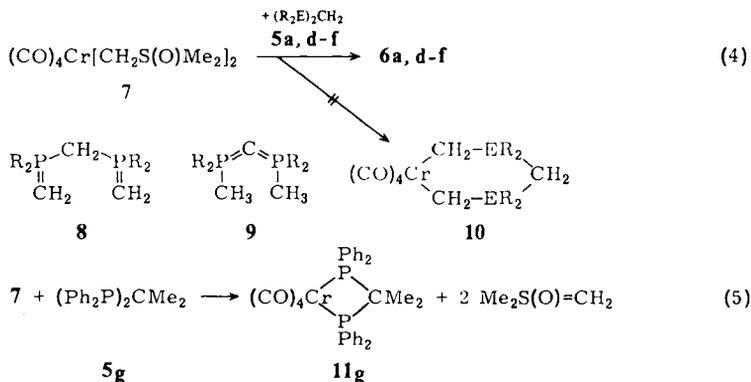
Pentacarbonylchromkomplexe von Methylenephosphoranen wie **2** sind auf mehreren Synthesewegen gut zugänglich, wenn der freie Ylidligand verfügbar ist^{3–6)}. Demgegenüber erlaubt ein von uns früher beschriebenes Verfahren auch die Fixierung und Stabilisierung von im freien Zustand nicht existenten Yliden wie etwa $(\text{MeO})_3\text{P}=\text{CH}_2$ (Gl. 1)⁷⁾.



Im Rahmen dieser Serie sollen Anwendungsbreite und Grenzen dieses Reaktionsprinzips getestet werden⁸⁾.

Von phosphino- und arsinomethylsubstituierten Yliden lassen sich prinzipiell die Tautomeren **3** und **4** formulieren, wobei das Gleichgewicht für $\text{X} = \text{Y} = \text{H}$ völlig auf der Seite von **3** liegt⁹⁾.

mit **5a, d – f** ebenfalls die fünfgliedrigen Chelatkomplexe **6a, d – f** (Gl. 4). Aus **7** und **5g** entsteht der Diphosphinomethankomplex **11g** (Gl. 5).



Die Komplexe **6a, d – f** sind gelbe diamagnetische, kurzzeitig luftstabile Feststoffe, die sich in Pyridin gut, in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Benzol mäßig und in gesättigten Kohlenwasserstoffen nicht lösen. Osmometrische Molmassenbestimmungen in CH_2Cl_2 beweisen den monomeren Aufbau dieser Verbindungen in Lösung.

Spektren

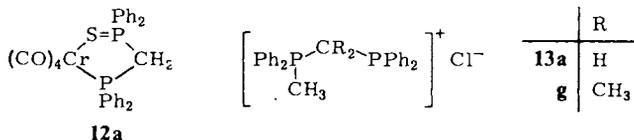
IR-Spektren: Die IR-Spektren von CH_2Cl_2 -Lösungen der Ylidkomplexe **6** (Tab. 1) weisen im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Absorption eine breite und zwei scharfe, starke Banden auf, die den CO-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 3A' + A''$ (C_s -Pseudosymmetrie) entsprechen. Die Lage der kurzweiligsten A' -Banden dient als Sonde für die Beurteilung der Ladungsübertragung Ylid \rightarrow Metall \rightarrow CO¹⁸). Für die Donorkapazi-

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Banden von **6a, d – g**, **11a, d, g** und **12a** in cm^{-1}

Verb.	$\nu(\text{CO})$	Lösungsmittel
6a	1991 st, 1873 sst, 1828 st	CH_2Cl_2
6a	1988 st, 1876 st, 1858 sst, 1798 sst	Nujol
6d	1986 st, 1882 Sch, 1860 sst, 1822 st	CH_2Cl_2
6d	1978 st, 1881 st, 1850 sst (br), 1830 Sch, 1808 st, 1790 st	Nujol
6e	1988 st, 1867 sst, 1817 st	CH_2Cl_2
6e	1978 st, 1860 sst (br), 1820 sst	Nujol
6f	1990 st, 1874 sst, 1827 st	CH_2Cl_2
6f	1988 st, 1874 st, 1858 sst, 1803 sst	Nujol
6g	1988 st, 1868 sst (br), 1825 st	CH_2Cl_2
6g	1981 st, 1895 st, 1858 sst, 1811 st	Nujol
11a ¹⁹⁾	2006, 1915, 1897, 1875	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
11d ¹⁹⁾	2000 st, 1905 st, 1877 sst, 1869 Sch	CH_2Cl_2
11g	2012 st, 1916 st, 1880 sst, 1875 Sch	CH_2Cl_2
11g	1988 st, 1915 st, 1885 sst, 1868 st	Nujol
12a ²⁰⁾	2012, 1921, 1897, 1861	CCl_4

tät des ylidischen Chelatliganden **4** in **6** ergibt sich folgende Abstufung: $4a \approx 4f > 4g \approx 4e > 4d$. Die Diphosphinomethane **5** besitzen ein deutlich geringeres σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis als **4**, wie der Spektrenvergleich von **5a, d, g** mit **11a, d, g**^{19a,b)} zeigt. Ähnliches gilt für die Ligandeneigenschaften des zu **4a** analogen $\text{Ph}_2\text{P(S)CH}_2\text{PPh}_2$ im Chelatkomplex **12a**²⁰⁾.

Die IR-Spektren von **6** in Nujolverreibung sind im $\nu(\text{CO})$ -Bereich bandenreicher und weniger übersichtlich als in Lösung.



¹H-NMR-Spektren: Die ¹H-NMR-Spektren von **6** (Tab. 2) zeigen drei Signalgruppen, die sich aufgrund von Lage, Multiplizität und Intensität problemlos zuordnen lassen. Die Protonen der CrCH₂-Gruppe absorbieren bei jeweils höchstem Feld (0.12–0.84 ppm) und ihr Signal ist durch die Kopplung mit zwei chemisch und magnetisch verschiedenen Phosphoratomen zu einem Doppeldublett aufgespalten. In **6f** erscheinen diese Protonen dagegen als Singulett bei 1.51 ppm. Die Resonanzen der brückenständigen Methylenprotonen treten als Doppeldubletts bei 2.19–3.49 ppm auf und sind im Vergleich zu den entsprechenden Signalen in **5** entschirmt (0.43–0.75 ppm). Ähnliches gilt für die Protonen der Isopropylidenfunktion in **6g** ($\delta = 1.55$, dd, $J = 15.5$; 9.8 Hz). Die beiden Dubletts der PCH₃-Gruppen von **6d** werden aufgrund der Größe der Kopplungskonstanten den P^{III}CH₃- ($J = 5.5$ Hz) bzw. P^VCH₃-Einheiten ($J = 11.5$ Hz) zugeordnet.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten von **6a, d–g** und **11g**^{a)}

Verb.	CrCH ₂	PCH ₂ P	Sonstige Signale
6a	0.84 (dd, $J = 10.5$; 5.5)	3.49 (dd, $J = 11.5$; 7.5)	7.24–7.62 (m, 20H, Ph)
6d	0.12 (dd, $J = 8.5$; 4.5)	2.19 (dd, $J = 11.0$; 8.5)	1.63 (d, $J = 5.5$, 6H, (CH ₃) ₂ P ^{III}), 1.66 (d, $J = 11.5$, 6H, (CH ₃) ₂ P ^V)
6e	0.38 (dd, $J = 11.5$; 7.5)	2.56 (dd, $J = 14$; 8)	2.75 (d, $J = 10$, 12H, NCH ₃), 2.87 (d, $J = 10$, 12H, NCH ₃)
6f	1.51 s	3.03 s	7.24–7.56 (m, 20H, Ph)
6g	0.80 (dd, $J = 10.3$; 4.8)		1.55 (dd, $J = 15.5$; 9.8, 6H, (CH ₃) ₂ C), 7.5 (m, 20H, Ph)
11g			1.47 (t, $J = 14.0$, 6H, (CH ₃) ₂ C), 7.18–7.8 (m, 20H, Ph)

^{a)} In ppm, int. TMS, J in Hz, CDCl₃-Lösung.

³¹P-NMR-Spektren: Die ³¹P-NMR-Spektren (Tab. 3) sind durch die beiden Dubletts der verschiedenen Phosphoratomene ($^2J_{\text{PP}} = 84–105$ Hz) in **6a, e, g** bzw. durch das AB-

Signal in **6d** ($J_{AB} = 81$ Hz) charakterisiert. Die Zuordnung der Signale zu P^{III} und P^V stützt sich auf Vergleichsdaten. Die $^{31}P^V$ -Resonanzen von Phenylphosphoniumylid-Komplexen des Typs **2** sind im Vergleich zu den entsprechenden Phosphoniumsalzen um ca. 20 ppm entschirmt⁴⁾. Dies trifft auch auf die $^{31}P^V$ -Signale von **6a** ($\delta^{31}P^V = 43$) und Phosphoniumsalz **13a** ($\delta^{31}P^V = 23.70$)^{9d)} zu.

Tab. 3. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten von **6a, d, e, g, 11g, 12a, 13a, g**^{a)}

Verb.	P^{III}	P^V
6a	65.47 (d, $J = 84$)	43.78 (d, $J = 84$)
6d	AB-Signal: $\delta_A = 41.33$	$\delta_B = 43.09$ ($J_{AB} = 81$)
6e	155.75 (d, $J = 105$)	90.58 (d, $J = 105$)
6g	96.72 (d, $J = 104$)	50.93 (d, $J = 104$)
11g	65.69 (s)	
12a ²⁰⁾	63.9 (d, $J = 83$)	57.5 (d, $J = 83$)
13a ^{9d)}	-24.43 (d, $J = 59$)	23.70 (d, $J = 59$)
13g ^{9c)}	3.5 (d, $J = 75$)	31.0 (d, $J = 75$)

a) In ppm, ext. 85proz. H_3PO_4 -Standard, J in Hz, $CDCl_3$ -Lösung.

Die Resonanz von P^{III} in **6a** ist gegenüber der in **13a** um ca. 90 ppm entschirmt. Die Zuordnung der ^{31}P -Signale von **6g** wird analog aus denen von **13g** abgeleitet^{9e)}. In den Komplexen **6a, g** sind beide Phosphoratome deutlich stärker miteinander gekoppelt (84 bzw. 104 Hz) als in den entsprechenden Salzen (59 bzw. 75 Hz).

Hier bietet sich die Gegenüberstellung der Daten von **6a** mit jenen des im Gegensatz zu **4a** stabilen $Ph_2P(S)CH_2PPh_2$ und des Chromkomplexes **12a** an. Der $^{31}P^{III}$ -Kern in **12a** absorbiert bei 63.9 ppm und damit bei vergleichbaren Feldstärken wie jener in **6a** (65.47 ppm). Bei der Komplexierung des Phosphansulfides erfährt das Signal von P^{III} eine Tieffeldverschiebung von 91.9 ppm, während die Resonanz für P^V deutlich geringer entschirmt wird ($\Delta\delta^{31}P^V = 17.4$ ppm)²⁰⁾.

Massenspektren: In den Massenspektren von **6a, d – g** sind die Peaks größter Masse den Molekülionen der Komplexe zuzuordnen. Diese verlieren zuerst die CO-Liganden, bevor der Chelatring Fragmentierung erleidet. Wegen Zersetzung bei den hohen Verdampfungstemperaturen weisen die Spektren von **6a** und **6g** auch die Abbaureihen der Diphosphinomethan Komplexe **11a** und **11g** auf. Aus ähnlichen Gründen erscheint das Ion $(M - 15)^+$ als Signal größter Masse im Spektrum von **6f**.

Röntgenbeugungsanalyse von **6f**^{*)}

Zur genauen Festlegung der Struktur eines der Chelatkomplexe in festem Zustand wurde von dem Arsoniumylidkomplex **6f** eine Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt.

Ein Kristall der Abmessungen $0.025 \times 0.028 \times 0.033$ cm³ wurde unter N_2 -Schutzgas in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer vermessen.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50289, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Struktur und Meßdaten: $a = 2753.7(9)$ pm, $b = 1418.5(4)$ pm, $c = 2194.2(7)$ pm, $\beta = 138.87(2)^\circ$, $V = 5.638(3) \cdot 10^9$ pm³, verfeinert aus 25 zentrierten Reflexen im 2 θ -Bereich von 20–25°; Raumgruppe $C2/c$, $Z = 8$, $D_c = 1.53$ g/cm³, $F_{000} = 2608$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha, \text{Graphitmonochromator}) = 29.2$ cm⁻¹, ω : 2 θ -96-step-scan-Datensammlung in 2 θ -Bereich von 2.5–50° mit anschließender Profilanpassung nach einem erlernten Profil^{21,22}. Variable scan-Geschwindigkeit von 2–15°/min (Minimum bei $I < 150$ counts/s, Maximum bei $I > 2500$ counts/s). Anzahl der unabhängigen Reflexe = 4107, davon 2155 beobachtet ($F/\sigma(F) \geq 4$). Eine empirische Absorptionskorrektur, bei der ein Ellipsoid der Kristallform angenähert und mit den Parametern des Ellipsoids der gesamte Datensatz korrigiert wurde, verbesserte den internen R -Wert von 0.043 auf 0.015. Die Strukturlösung mit Patterson-Methode und die Strukturverfeinerung erfolgten mit den SHELXTL-Programmen²³ auf dem Rechner NOVA 3/12 von Data General. Die Phenylgruppen wurden mit den Wasserstoffatomen als starre Gruppe verfeinert (C–C-Abstand 139.5 pm, C–H-Abstand 96 pm, C–C–C- bzw. C–C–H-Winkel 120°), wobei für die Wasserstoffatome der Phenylgruppen an As1 bzw. As2 ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor von 0.159(8) bzw. 0.146(7)

Tab. 4. Atomkoordinaten und Temperaturparameter von **6f** der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ bzw. $\exp[-8\pi^2U_{iso}(\sin \Theta/\lambda)^2]$ (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	U_{11}/U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cf	0.12145(4)	1.16776(5)	0.07010(5)	0.0459(4)	0.0488(4)	0.0522(4)	0.0025(4)	0.0362(4)	0.0039(4)
As(1)	0.19075(2)	1.05409(3)	0.19720(3)	0.0407(3)	0.0515(3)	0.0427(3)	-0.0023(2)	0.0315(2)	0.0012(2)
As(2)	0.17872(2)	0.96012(3)	0.05813(3)	0.0431(3)	0.0502(3)	0.0426(3)	-0.0016(2)	0.0329(2)	0.0009(2)
C(1)	0.0344(2)	1.1261(3)	0.0266(3)	0.050(3)	0.053(3)	0.048(3)	0.003(2)	0.034(3)	0.008(2)
C(2)	0.2038(3)	1.2154(3)	0.1054(3)	0.064(3)	0.058(3)	0.072(3)	-0.004(3)	0.051(3)	-0.005(3)
C(3)	0.1302(3)	1.2583(4)	0.1369(4)	0.049(3)	0.056(3)	0.067(3)	-0.001(3)	0.040(3)	-0.000(3)
C(4)	0.0650(3)	1.2440(4)	-0.0332(4)	0.064(3)	0.064(3)	0.075(4)	0.006(3)	0.052(3)	0.007(3)
C(5)	0.1979(2)	0.9330(3)	0.1603(3)	0.042(3)	0.050(3)	0.045(3)	-0.001(2)	0.033(2)	0.001(2)
C(6)	0.1056(2)	1.0550(3)	-0.0138(3)	0.048(3)	0.063(3)	0.046(3)	0.002(3)	0.035(2)	0.003(3)
C(10)	0.1484(2)	1.0169(2)	0.2343(2)	0.042(3)	0.088(4)	0.040(3)	-0.001(3)	0.031(2)	-0.000(3)
C(11)	0.1324(2)	1.0902(2)	0.2594(2)	0.100(5)	0.128(5)	0.074(4)	0.019(4)	0.073(4)	0.040(4)
C(12)	0.1012(2)	1.0705(2)	0.2867(2)	0.109(6)	0.262(11)	0.079(5)	0.056(6)	0.082(5)	0.087(7)
C(13)	0.0861(2)	0.9775(2)	0.2889(2)	0.050(4)	0.287(12)	0.052(4)	0.001(6)	0.038(3)	0.021(6)
C(14)	0.1021(2)	1.0043(2)	0.2637(2)	0.089(5)	0.206(8)	0.078(5)	-0.005(5)	0.066(4)	-0.046(5)
C(15)	0.1333(2)	0.9240(2)	0.2364(2)	0.081(4)	0.130(5)	0.072(4)	-0.004(4)	0.064(4)	-0.018(4)
C(20)	0.2927(2)	1.0710(2)	0.3181(2)	0.045(3)	0.055(3)	0.050(3)	-0.009(2)	0.036(2)	-0.001(2)
C(21)	0.3297(2)	1.0007(2)	0.3853(2)	0.059(3)	0.069(3)	0.052(3)	-0.008(3)	0.034(3)	-0.002(3)
C(22)	0.4047(2)	1.0110(2)	0.4696(2)	0.057(4)	0.087(4)	0.059(4)	-0.011(3)	0.028(3)	0.004(3)
C(23)	0.4425(2)	1.0916(2)	0.4867(2)	0.046(3)	0.104(5)	0.071(4)	-0.003(4)	0.031(3)	-0.007(4)
C(24)	0.4054(2)	1.1619(2)	0.4194(2)	0.072(4)	0.094(5)	0.086(5)	-0.023(4)	0.050(4)	-0.027(4)
C(25)	0.3305(2)	1.1517(2)	0.3351(2)	0.061(3)	0.070(4)	0.073(4)	-0.007(3)	0.046(3)	-0.017(3)
C(30)	0.2667(2)	1.0059(2)	0.1039(2)	0.052(3)	0.047(3)	0.053(3)	-0.003(2)	0.041(3)	-0.000(2)
C(31)	0.3348(2)	1.0058(2)	0.1981(2)	0.049(3)	0.081(4)	0.060(3)	0.004(3)	0.038(3)	0.000(3)
C(32)	0.3963(2)	1.0470(2)	0.2286(2)	0.053(3)	0.112(5)	0.077(4)	-0.010(4)	0.043(3)	-0.016(3)
C(33)	0.3897(2)	1.0884(2)	0.1650(2)	0.073(4)	0.101(5)	0.113(5)	-0.003(4)	0.075(4)	-0.017(4)
C(34)	0.3216(2)	1.0885(2)	0.0708(2)	0.085(4)	0.099(5)	0.104(5)	0.014(4)	0.080(4)	-0.005(4)
C(35)	0.2602(2)	1.0472(2)	0.0403(2)	0.060(3)	0.085(4)	0.066(3)	0.006(3)	0.049(3)	0.003(3)
C(40)	0.1535(2)	0.8411(3)	-0.0010(2)	0.064(3)	0.055(3)	0.052(3)	-0.003(2)	0.048(3)	-0.001(3)
C(41)	0.2077(2)	0.7737(3)	0.0382(2)	0.081(4)	0.071(4)	-0.096(4)	-0.012(3)	0.069(4)	-0.001(3)
C(42)	0.1877(2)	0.6857(3)	-0.0038(2)	0.127(6)	0.064(4)	0.144(6)	-0.020(4)	0.111(6)	0.001(4)
C(43)	0.1135(2)	0.6650(3)	-0.0848(2)	0.142(6)	0.065(4)	0.111(5)	-0.026(4)	0.104(5)	-0.021(3)
C(44)	0.0593(2)	0.7324(3)	-0.1239(2)	0.114(5)	0.073(4)	0.079(4)	-0.021(4)	0.072(4)	-0.029(4)
C(45)	0.0793(2)	0.8204(3)	-0.0820(2)	0.076(4)	0.070(4)	0.052(3)	-0.009(3)	0.046(3)	-0.013(3)
O(1)	-0.0196(2)	1.1058(3)	-0.0004(2)	0.052(2)	0.092(3)	0.086(3)	0.004(2)	0.052(2)	0.001(2)
O(2)	0.2499(2)	1.2508(3)	0.1219(3)	0.086(3)	0.100(3)	0.122(3)	-0.002(3)	0.081(3)	-0.021(2)
O(3)	0.1334(2)	1.3164(3)	0.1779(3)	0.088(3)	0.071(3)	0.095(3)	-0.025(2)	0.067(3)	-0.004(2)
O(4)	0.0309(2)	1.2909(3)	-0.0977(3)	0.108(3)	0.098(3)	0.093(3)	0.046(3)	0.069(3)	0.034(3)
H(5A)	0.1585(2)	0.8931(3)	0.1369(3)	0.045(6)					
H(5B)	0.2442(2)	0.9009(3)	0.2088(3)	0.045(6)					
H(6A)	0.1094(2)	1.0800(3)	-0.0508(3)	0.045(6)					
H(6B)	0.0593(2)	1.0228(3)	-0.0531(3)	0.045(6)					

verfeinert wurde. Die Positionen der Wasserstoffatome an C5 und C6 wurden mit fixiertem C-H-Abstand von 96 pm und H-C-H-Winkel von 109.5° isotrop verfeinert. $R = 0.035$; $R_w = 0.034$. $R = \Sigma|(F_o - F_c)|/\Sigma F_o$; $R_w = \Sigma|(F_o - F_c)| \cdot w^{-2}/\Sigma(F_o \cdot w^{-2})$. $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.00018 F^2)$. Die maximale Restelektronendichte betrug $0.37 e/\text{\AA}^3$.

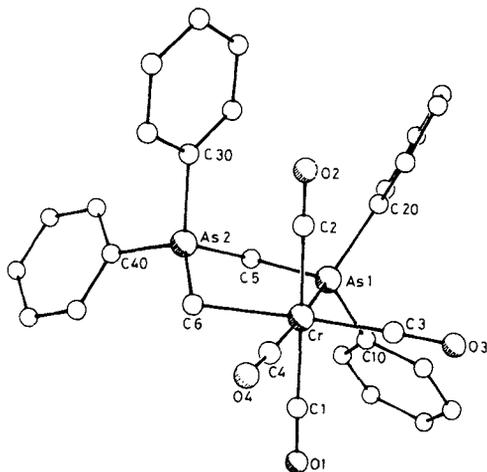


Abb. 1. Molekülstruktur von **6f**

Tab. 5. Wichtige Bindungsabstände und Winkel der Verbindung **6f** (die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen) sowie einige Torsionswinkel

Abstände (pm)		Winkel ($^\circ$)		Torsionswinkel ($^\circ$)	
Cr-As1	245.0(1)	As1-Cr-C6	88.1(1)	Cr-As1-C5-As2	19.4
Cr-C1	188.5(7)	As1-Cr-C2	96.0(1)	As1-Cr-C6-As2	-24.5
Cr-C2	188.3(8)	As1-Cr-C3	91.8(2)	C6-As2-C5-As1	-36.4
Cr-C3	182.3(7)	C6-Cr-C4	86.9(3)	C6-Cr-As1-C5	2.1
Cr-C4	184.7(6)	C4-Cr-C1	89.3(3)		
Cr-C6	222.1(1)	C6-Cr-C1	88.5(3)		
As1-C5	197.1(5)	Cr-As1-C5	109.8(2)		
As1-C10	193.0(7)	As1-C5-As2	106.3(2)		
As1-C20	193.6(3)	C5-As2-C6	107.6(3)		
As2-C5	191.4(7)	As2-C6-Cr	113.6(2)		
As2-C6	188.8(4)	C10-As1-C20	99.7(2)		
As2-C30	190.5(5)	C30-As2-C40	109.1(2)		
As2-C40	191.4(7)				
C1-O1	114.6(8)				
C2-O2	114.2(10)				
C3-O3	117.4(9)				
C4-O4	115.2(7)				

Das Molekül ist verzerrt oktaedrisch gebaut, wobei der Metallacyclus eine Briefumschlag-Konformation (Torsionswinkel 36.4°) einnimmt. Der Cr-As1-Abstand (245.0(1) pm) ist im Vergleich zu dem berechneten Einfachbindungsabstand $\text{Cr}^0\text{-As}$, der sich aus den Kovalenzradien von Cr^0 (148 pm)²⁴⁾ und As (121 pm)²⁵⁾ zu 269 pm er-

gibt, und gegenüber dem Cr–As-Abstand in $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{AsPh}_3)$ (249.72(5) pm)²⁶⁾ deutlich verkürzt. Der Cr–C6-Abstand (222.1(1) pm) entspricht dagegen der berechneten Einfachbindungslänge. Die beiden *cis*-ständigen Carbonylliganden sind fester an das Metall gebunden (Cr–C3 = 182.3(7) pm, Cr–C4 = 184.7(6) pm) als die *trans*-ständigen CO-Gruppen (Cr–C1 = 188.5(7) pm, Cr–C2 = 188.3(8) pm). Atomkoordinaten und Temperaturparameter von **6f** werden in Tab. 4, die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel in Tab. 5 wiedergegeben. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **6f**.

Der Autor (L. W.) dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der Fa. *Hoechst AG-Knapsack* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten sowie die Aufnahme der Spektren erfolgten unter N_2 -Schutzgas in stickstoffgesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. Die Darstellung der Komplexe **1**²⁷⁾ und **7**²⁸⁾ sowie der eingesetzten Phosphane $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ ¹²⁾, $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ ¹³⁾, $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}]_2\text{CH}_2$ ¹⁴⁾, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CMe}_2$ ¹²⁾ und des Arsans $(\text{Ph}_2\text{As})_2\text{CH}_2$ ¹⁵⁾ erfolgte nach Literaturangaben. Der verwendete Petrolether siedete im Bereich von 40–60 °C.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. – ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren: Varian XL 200. – Massenspektren: Varian MAT 312. – Schmelzpunkte: Bestimmungsschmelzpunktapparat Electrothermal der Fa. Brand, unkorrigiert. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.

Darstellung der Komplexe **6** aus $(\text{CO})_3\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (**1**) und **5**

Tetracarbonyl[[*(diphenylphosphino)methyl*]*diphenylphosphoniummethylid- α -C, ω -P*]chrom(0) (**6a**): 0.282 g (1.00 mmol) **1** und 0.384 g (1.00 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ (**5a**) werden 24 h bei 45 °C in 30 ml Benzol gerührt. Hiernach wird abgefrittet und das Filtrat auf etwa 15 ml eingengt, wobei **6a** als gelber Niederschlag ausfällt. Abfritten, Waschen (1 × 5 ml Benzol), Trocknen und Umkristallisieren des Rohprodukts aus CH_2Cl_2 /Petrolether liefert 0.400 g (71%) reines **6a** vom Schmp. 221 °C (Zers.). – MS (70 eV, 300 °C): $m/e = 562$ (M^+), 548 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2$), 506 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 492 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2 - 2 \text{CO}$), 478 ($\text{M}^+ - 3 \text{CO}$), 464 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2 - 3 \text{CO}$), 450 ($\text{M}^+ - 4 \text{CO}$), 436 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2 - 4 \text{CO}$), 398 ($\text{Ph}_2\text{MeP} = \text{CH} - \text{PPh}_2^+$), 384 [$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2^+$], 321 [$\text{Ph}_2(\text{Me})\text{PCHPh}_2^+$], 262 (PPh_3^+), 200 (PMePh_2^+).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{CrO}_4\text{P}_2$ (562.4) Ber. C 64.06 H 4.30 Cr 9.25

Gef. C 63.51 H 4.27 Cr 9.35 Molmasse 575 (osmometr. in CH_2Cl_2)

Tetracarbonyl[[*(dimethylphosphino)methyl*]*dimethylphosphoniummethylid- α -C, ω -P*]chrom(0) (**6d**): 0.282 g (1.00 mmol) **1** und 0.136 g (1.00 mmol) $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ (**5d**) werden 17 h in 30 ml Benzol bei 45 °C gerührt, anschließend abgefrittet und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Umkristallisieren des Rückstandes aus CH_2Cl_2 /Petrolether liefert 0.189 g (60%) gelbes **6d** vom Schmp. 135 °C (Zers.). – MS (70 eV, 145 °C): $m/e = 314$ (M^+), 286 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 258 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 230 ($\text{M}^+ - 3 \text{CO}$), 202 ($\text{M}^+ - 4 \text{CO}$), 136 [$(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CH}_2^+$], 52 (Cr^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{CrO}_4\text{P}_2$ (314.2) Ber. C 38.23 H 5.13 Cr 16.55

Gef. C 38.17 H 5.06 Cr 16.45 Molmasse 290 (osmometr. in CH_2Cl_2)

Tetracarbonyl[[*bis(dimethylamino)phosphino)methyl*]*bis(dimethylamino)phosphoniummethylid- α -C, ω -P*]chrom(0) (**6e**): 0.330 g (1.47 mmol) **1** und 0.418 g (1.47 mmol) $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}]_2\text{CH}_2$ (**5e**) werden in 30 ml Benzol 48 h bei 45 °C gerührt, abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingengt. Der ölige Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, abfiltriert und aus dem Filtrat werden

mit 50 ml Petrolether 0.197 g (31%) gelbes **6e** vom Schmp. 145 °C erhalten. – MS (70 eV, 125 °C): $m/e = 429 (M^+ - 1H), 401 (M^+ - 1H - CO), 345 (M^+ - 1H - 3CO), 318 (M^+ - 4CO), 303 (M^+ - 4CO - CH_3), 287 (M^+ - 4CO - 2CH_3 - H)$.

$C_{14}H_{28}CrN_4O_4P_2$ (430.3) Ber. C 39.07 H 6.56 Cr 12.08 N 13.02
Gef. C 38.95 H 6.59 Cr 11.70 N 13.24
Molmasse 412 (osmometr. in CH_2Cl_2)

Tetracarbonyl[[*(diphenylarsino)methyl*]*diphenylarsoniummethylid- α -C, ω -As*]chrom(0) (**6f**): 0.282 g (1.00 mmol) **1** und 0.472 g (1.00 mmol) $(Ph_2As)_2CH_2$ (**5f**) werden 48 h in 50 ml Benzol bei 45 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird die gelbe Reaktionslösung auf ca. 10 ml eingengt, wobei gelbes **6f** ausfällt. Abritzen, Waschen (1 × 5 ml Benzol, 1 × 10 ml Petrolether) und Trocknen liefern 0.384 g gelbes **6f** (59%) vom Schmp. 180 °C (Zers.). – MS (70 eV, 425 °C): $m/e = 635 (M^+ - CH_2 - H), 580 (M^+ - CH_2 - 2CO), 524 (M^+ - CH_2 - 4CO), 472 [(Ph_2As)_2CH_2^+]$. $C_{30}H_{24}As_2CrO_4$ (650.4) Ber. C 55.40 H 3.72 Cr 7.99
Gef. C 55.89 H 3.83 Cr 8.00 Molmasse 672 (osmometr. in CH_2Cl_2)

Tetracarbonyl[[*1-(diphenylphosphino)-1-methylethyl*]*diphenylphosphoniummethylid- α -C, ω -P*]-chrom(0) (**6g**): 0.458 g (1.61 mmol) **1** und 0.655 g (1.61 mmol) $(Ph_2P)_2CMe_2$ (**5g**) werden in 40 ml Benzol bei 45 °C 24 h gerührt. Hiernach wird abgefrittet und das gelbe Filtrat zur Trockene eingengt. Durch fraktionierendes Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Petrolether werden 0.719 g (76%) **6g** vom Schmp. 199 °C (Zers.) isoliert. – MS (70 eV, 280 °C): $m/e = 590 (M^+), 576 (M^+ - CH_2), 534 (M^+ - 2CO), 506 (M^+ - 3CO), 492 (M^+ - CH_2 - 3CO), 478 (M^+ - 4CO), 464 (M^+ - CH_2 - 4CO), 427 (MePh_2PCMe_2PPh_2^+), 412 [(Ph_2P)_2CMe_2^+], 262 (Ph_3P^+), 200 (Ph_2PMe^+)$.

$C_{32}H_{28}CrO_4P_2$ (590.5) Ber. C 65.09 H 4.78 Cr 8.81
Gef. C 65.06 H 4.74 Cr 8.48 Molmasse 568 (osmometr. in CH_2Cl_2)

Aus der Mutterlauge werden beim Einengen 27 mg (3%) gelbes *Tetracarbonyl*[*isopropylidenbis-(diphenylphosphan)*]chrom(0) (**11g**) gewonnen (Schmp. 190 °C). – MS (70 eV, 240 °C): $m/e = 576 (M^+), 492 (M^+ - 3CO), 464 (M^+ - 4CO), 384 [(Ph_2P)_2CH_2^+]$.

$C_{31}H_{26}CrO_4P_2$ (576.5) Ber. C 64.59 H 4.55 Cr 9.02
Gef. C 64.35 H 4.73 Cr 8.97 Molmasse 551 (osmometr. in CH_2Cl_2)

*Darstellung der Komplexe 6 aus $(CO)_4Cr[CH_2S(O)Me_2]_2$ (**7**) und **5***

*Umsetzung von 7 mit $(Ph_2P)_2CH_2$ (**5a**):* 0.257 g (0.73 mmol) **7** und 0.283 g (0.73 mmol) **5a** werden in 20 ml Benzol bei 60 °C 15 min gerührt. Anschließend wird die rote Suspension heiß abgefrittet und i. Vak. eingengt, wobei 0.201 g (49%) **6a** ausfallen. In den öligen Rückständen der Mutterlauge läßt sich $(CO)_4Cr[(Ph_2P)_2CH_2]^{19}$ IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen.

*Umsetzung von 7 mit $(Me_2P)_2CH_2$ (**5d**):* 0.832 g (2.39 mmol) **7** und 0.326 g (2.39 mmol) **5d** werden 18 h unter Lichtausschluß in 50 ml Benzol bei Raumtemp. gerührt. Danach werden weitere 0.832 g (2.39 mmol) **7** zugegeben und 1 h bei 60 °C gerührt, wobei sich die anfangs gelbgrüne Suspension rotbraun färbt. Von Ungelöstem wird abgefrittet, das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingengt und der ölige Rückstand mit 4 ml Pentan versetzt. Der dabei entstehende feinkristalline gelbe Niederschlag wird abgefrittet, mit 2 ml eiskaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.331 g **6d** (44%, bezogen auf **5d**).

*Umsetzung von 7 mit $[(Me_2N)_2P]_2CH_2$ (**5e**):* 1.212 g (3.48 mmol) **7** und 0.877 g (3.48 mmol) **5e** werden in 50 ml Benzol 12 h bei Raumtemp. gerührt. Von Ungelöstem wird abgefrittet und das gelbgrüne Filtrat zur Trockene eingengt. Der ölige Rückstand wird mit 60 ml Benzol/Pentan (1 : 1 Vol.)

versetzt und der Kristallisation überlassen. Nach 7 d hat sich gelbes **6e** gebildet, das abgefrittet, gewaschen (1 × 10 ml Pentan) und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.561 g (38%).

Umsetzung von 7 mit (Ph₂As)₂CH₂ (5f): Analog zur Darstellung von **6a** entstehen aus 0.348 g (1.00 mmol) **7** und 0.472 g (1.00 mmol) **5f** 0.250 g (38%) **6f**.

Umsetzung von 7 mit (Ph₂P)₂CMe₂ (5g): 0.424 g (1.22 mmol) **7** und 0.501 g (1.22 mmol) **5g** werden 24 h in 40 ml Benzol bei Raumtemp. gerührt. Von Ungelöstem wird abgefrittet und das gelbe Filtrat bis zum Auftreten eines gelben Niederschlags eingeeengt, wobei 0.498 g (86%) **11g** gewonnen werden.

- 1) I. Mittel.: L. Weber, R. Boese und W. Meyer, *Angew. Chem.* **94**, 938 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 926 (1982).
- 2) Röntgenstrukturanalyse.
- 3) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. C. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2847 (1974).
- 4) L. Knoll, *J. Organomet. Chem.* **148**, C25 (1978); **182**, 77 (1979).
- 5) K. A. O. Starzewski, H. tom Dieck, K. D. Franz und F. Hohmann, *J. Organomet. Chem.* **42**, C35 (1972).
- 6) ^{6a)} E. Lindner, *J. Organomet. Chem.* **94**, 229 (1975). – ^{6b)} H. Berke und E. Lindner, *Angew. Chem.* **85**, 668 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 667 (1973); *Chem. Ber.* **107**, 1360 (1974).
- 7) L. Weber, *J. Organomet. Chem.* **141**, 49 (1977).
- 8) Zu anderen indirekten Syntheseverfahren von Ylidkomplexen, bei denen ebenfalls die Bindung zwischen Donor- und Oniumzentrum geknüpft wurde, siehe: ^{8a)} L. Weber, in *The Chemistry of the Metal-Carbon-Bond*, F. R. Hartley und S. Patai, Hrsg., Vol. 1, S. 91, J. Wiley and Sons, New York 1982, und hierin zit. Literatur. – ^{8b)} H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **219**, C29 (1981). – ^{8c)} H. Werner, L. Hofmann und W. Paul, *J. Organomet. Chem.* **236**, C65 (1982). – ^{8d)} C. Engelter, J. R. Moss, M. L. Niven, L. R. Nassimbeni und G. Reid, *J. Organomet. Chem.* **232**, C78 (1982). – ^{8e)} C. Botha, J. R. Moss und S. Pelling, *J. Organomet. Chem.* **220**, C21 (1981). – ^{8f)} O. J. Scherer und H. Jungmann, *J. Organomet. Chem.* **208**, 153 (1981); *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1663 (1981). – ^{8g)} N. J. Kermod, M. F. Lappert, B. W. Skelton, A. H. White und J. Holton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 698.
- 9) ^{9a)} K. Issleib und R. Lindner, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 401 (1966); **707**, 120 (1967). – ^{9b)} H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 3545 (1968). – ^{9c)} K. Issleib und H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* **312**, 456 (1970). – ^{9d)} M. S. Hussain und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 721 (1976). – ^{9e)} H. Schmidbaur und A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **112**, 510 (1979). – ^{9f)} Das einzige bisher beschriebene Doppelylid des Typs **8** trägt an den peripheren Methylenfunktionen jeweils zwei Trimethylsilylreste: R. Appel und G. Haubrich, *Angew. Chem.* **92**, 206 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 213 (1980).
- 10) H. Schmidbaur und U. Deschler, *Chem. Ber.* **114**, 2491 (1981).
- 11) N. Holy, U. Deschler und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **115**, 1379 (1982).
- 12) W. Herwertson und H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
- 13) H. H. Karsch und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 762 (1972).
- 14) Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **47**, 775 (1977) [*Chem. Abstr.* **87**, 135606u (1977)].
- 15) K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **377**, 120 (1970).
- 16) Vom Anion [CH₂=PPh₂CHPPh₂]⁻ wurden kürzlich Nickelkomplexe beschrieben: H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrla, *Angew. Chem.* **93**, 598 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 568 (1981); H. Schmidbaur und U. Deschler, *Chem. Ber.* **116**, 1386 (1983).
- 17) Der Chelatligand CH₂N(CH₃)₂CH₂N(CH₃)₂ wurde ausgehend von [(CH₃)₂N=CH₂]Cl an einem Platinkomplex erzeugt: E. K. Barefield, A. M. Carrier, D. J. Sepelak und D. G. van Deever, *Organometallics* **1**, 103 (1982).
- 18) E. Lindner und E. Schilling, *Chem. Ber.* **110**, 3266 (1977).
- 19) ^{19a)} S. O. Grim, W. L. Briggs, R. C. Barth, C. A. Tolman und J. P. Jesson, *Inorg. Chem.* **13**, 1095 (1974). – ^{19b)} H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **116**, 1643 (1983).

- 20) S. O. Grim und J. D. Mitchell, *Inorg. Chem.* **16**, 1762 (1977).
- 21) R. Diamond, *Acta Crystallogr., Sect. A* **25**, 43 (1969).
- 22) W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A* **37**, 22 (1981).
- 23) SHELXTL, G. Sheldrick, a mini computer software for determination, refinement and displaying crystal structures (1981).
- 24) F. A. Cotton und D. C. Richardson, *Inorg. Chem.* **5**, 1851 (1966).
- 25) L. Pauling, *Grundlagen der Chemie*, S. 170, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 26) A. J. Carty, N. J. Taylor, A. W. Coleman und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 639.
- 27) L. Weber, *J. Organomet. Chem.* **105**, C9 (1976).
- 28) L. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 780 (1976).

[157/83]