

Übergangsmetallkomplexe instabiler Ylide, III¹⁾**Präparative, stereochemische und mechanistische Aspekte bei der koordinationschemischen Stabilisierung instabiler Ylid-Chelatliganden**

Lothar Weber* und Dietmar Wewers

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

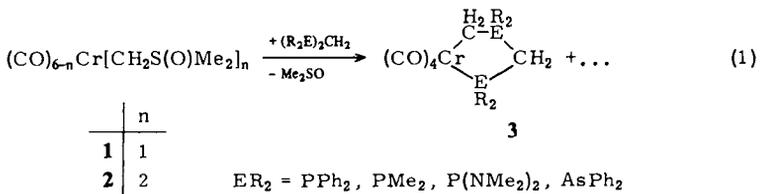
Eingegangen am 31. Mai 1983

Der Schwefelylid-Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (**1**) bildet mit den unsymmetrisch substituierten Diphosphanen bzw. Arsanen $\text{R}_2^1\text{E}^1\text{CH}_2\text{E}^2\text{R}_2^2$ (**4a–d**) regioselektiv die Chelatkomplexe **5a–d**, bei denen das stärker nucleophile Ende von **4** als Oniumfunktion auftritt. Demgegenüber reagiert $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]_2$ (**2**) mit **4a–d** regioselektiv zu den isomeren Chelatkomplexen **6a–d**, in denen die stärker nucleophile Donorfunktion von **4** am Chromatom gebunden ist.

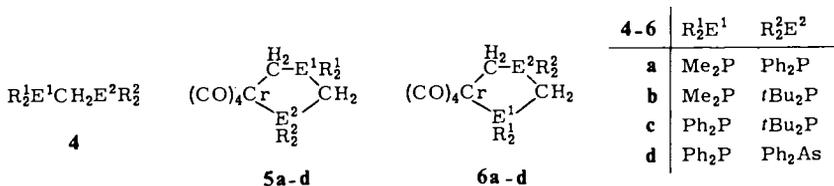
Transition Metal Complexes of Instable Ylides, III¹⁾**Preparative, Stereochemical, and Mechanistic Aspects of the Stabilization of Instable Ylidic Chelate Ligands by Coordination to Chromium**

The sulfur ylide complex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (**1**) reacts with unsymmetrically substituted diphosphanes and arsanes of the type $\text{R}_2^1\text{E}^1\text{CH}_2\text{E}^2\text{R}_2^2$ (**4a–d**) to give regioselectively the chelate complexes **5a–d**. In **5** the more nucleophilic end of **4** is transformed to the onium centre. On the other hand, $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]_2$ (**2**) and **4a–d** produce regioselectively the isomeric chelate complexes **6a–d**, in which the more nucleophilic donor function of **4** is ligated to the chromium atom.

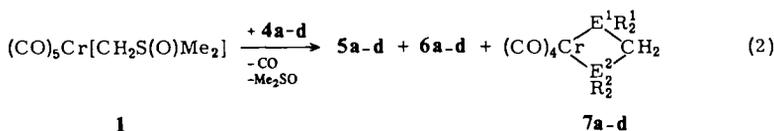
Kürzlich berichteten wir über die Synthese von Chelatkomplexen **3**, die instabile Ylidliganden tragen (Gl. 1)^{1,2)}.



Die Verwendung von unsymmetrisch substituierten Methylenebis(diorganoelement)-Verbindungen $\text{R}_2^1\text{E}^1\text{CH}_2\text{E}^2\text{R}_2^2$ (**4**) bei dieser Reaktion impliziert das Problem der Regioselektivität. Prinzipiell ist es denkbar, daß die Gruppe R_2^1E^1 im Oniumzentrum des Ylidkomplexes **5** erscheint oder aber am Chromatom im isomeren **6** gebunden ist.

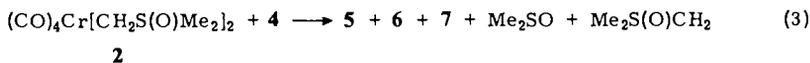


Schwefelylid-Komplex **1** und die Phosphane **4a-d** wurden in Benzol 24 h bei 45 °C miteinander umgesetzt. Vor dem Aufarbeiten wurde die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ^{31}P -NMR-spektroskopisch aufgeklärt. Neben den isomeren Ylidkomplexen **5**, **6a-d** wurden auch wechselnde Mengen der Tetracarbonylphosphankomplexe **7a-d**³⁾ identifiziert (Gl. 2).



Nach den relativen Produktverhältnissen (Tab. 1)⁴⁾ werden regioselektiv die Ylidkomplexe **5a-d** gebildet, in denen das stärker nucleophile Ende $R_2^1E^1$ von **4** im Oniumzentrum sitzt. **5-7** lassen sich durch fraktionierende Fällung bzw. Kristallisation weitgehend trennen.

Demgegenüber liefert die Umsetzung des Bis-ylidkomplexes **2** mit **4a-d** unter analogen Bedingungen (Gl. 3) eine deutlich andere Produktverteilung (Tab. 2).



Tab. 1. Relative Verhältnisse der Produkte **5**, **6** und **7** bei der Reaktion von **1** mit **4a-d**

	5	6	7
a	4.3	1.4	1
b	8.7	1.4	1
c	4.9	3.1	1
d	11.7	1.6	1

Tab. 2. Relative Verhältnisse der Produkte **5**, **6** und **7** bei der Reaktion von **2** mit **4a-d**

	5	6	7
a	1	3.8	-
b	-	4.6	1
c	-	1	1
d	-	11.5	1

In drei der von uns getesteten Fälle (**b-d**) entsteht ausschließlich das Ylidkomplexisomere **6**, das das stärker nucleophile Ende $E^1R_2^1$ von **4** am Chromatom trägt. Aus der Umsetzung von **4a** mit **2** geht ebenfalls **6a** als Hauptprodukt hervor.

Die Ylidkomplexe **5a-d**, **6a-d** sind gelbe kurzzeitig luftstabile, diamagnetische Verbindungen. Sie lösen sich gut in Pyridin und Aceton, mäßig in $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und Benzol, während sie in gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich sind. Demgegenüber lösen sich die Methylenebis(phosphan)-Komplexe **7** in den genannten Solventien deutlich besser. Osmometrische Molmassenbestimmungen in CH_2Cl_2 beweisen den monomeren Charakter der Komplexe **5-7**. Ihre Massenspektren zeigen neben den Signalen

für die jeweiligen Molekül-Ionen den Verlust der CO-Liganden, bevor das Fünfringgerüst fragmentiert (siehe Exp. Teil).

Spektren

IR-Spektren: Die Ylidkomplexe **5a–d**, **6a–d** (CH_2Cl_2 , Tab. 3) weisen im Bereich der CO-Absorptionen eine breite und zwei scharfe, starke Banden auf, welche CO-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 3A' + A''$ (C_s -Pseudosymmetrie) entsprechen. Die Lage der kürzestwelligen A' -Bande ($1980–1991\text{ cm}^{-1}$) dient als Sonde für die Beurteilung der Ladungsübertragung Ylid \rightarrow Metall \rightarrow $\text{CO}^{\delta-}$. Dabei wird deutlich, daß die Ylidliganden in **5**, **6** gegenüber der $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Gruppe stärkere Donoren als die entsprechenden Methylenebis(phosphane) **4** in **7** sind ($\Delta\nu(\text{CO}) = 9–26\text{ cm}^{-1}$). Die Variation in der Donorkapazität der neu synthetisierten Liganden wird im wesentlichen durch die Phosphinofunktion verursacht. So sind die Ylide in **5b** und **c**, die am Metall Di-*tert*-butylphosphino-Substituenten tragen, stärkere Donorliganden als die isomeren Ylide in **5a**, **6c** und **6d**, die dort Diphenylphosphino-Gruppen besitzen.

Tab. 3. $\nu(\text{CO})$ -Banden der Komplexe **5–7a–d** in cm^{-1} (in CH_2Cl_2)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$
5a	1990 st, 1870 sst(br), 1827 st
5b	1981 st, 1885 sst(br), 1822 st
5c	1980 st, 1855 sst(br), 1820 st
5d	1991 st, 1872 sst(br), 1828 st
6a	1988 st, 1866 sst(br), 1823 st
6b	1986 st, 1859 sst(br), 1818 st
6c	1987 st, 1869 sst(br), 1821 st
6d	1989 st, 1870 sst(br), 1828 st
7a	2012 st, 1910 m, 1885 sst
7b	1995 st, 1990 m, 1872 sst
7c	1999 st, 1908 m, 1882 sst
7d	2018 st, 1915 Sch, 1889 sst, 1875 st

Die Nujolverreibungen von **5** und **6** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich auf Grund von Festkörpereffekten ein kompliziertes Bild, ohne daß dabei eine Isomerenunterscheidung möglich ist. Hierfür erweisen sich Lage und Muster der Banden im Bereich von $400–1000\text{ cm}^{-1}$ als nützlich. Ohne daß die Banden dieser Region exakt zugeordnet werden⁶⁾, dient dieser Bereich als „Fingerabdruck“ des jeweiligen Isomeren. Die IR-Daten (Nujol) von **5**, **6** sind im experimentellen Teil wiedergegeben.

¹H-NMR-Spektren: **5a–d**, **6a–d** (Tab. 4) weisen vier verschiedene Signalgruppen auf, die auf Grund ihrer Lage, Multiplizität und Intensität problemlos zugeordnet werden können. Wegen der Kopplung mit zwei magnetisch verschiedenen Phosphoratomen treten die CrCH_2 -Protonen im Bereich von $0.0–1.1\text{ ppm}$ als Doppeldoublets auf, während die CrCH_2As -Protonen bei ca. 1.5 ppm absorbieren. Die Methylenprotonen an Alkylphosphonium-Zentren werden deutlich stärker abgeschirmt

(0.0–0.3 ppm) als die an Phenylphosphonium-Gruppen (0.7–1.1 ppm). Die Resonanzen der brückenständigen Methylengruppen treten als Doppeldubletts im Bereich von 2.0–3.6 ppm auf. Die Dubletts der PCH₃-Gruppen erscheinen bei 1.4–1.7 ppm, wobei diese Protonen mit den Phosphoratomen der Oniumzentren deutlich stärker gekoppelt sind (11.5–12.6 Hz) als mit den Phosphoratomen der Phosphinofunktion (2.5–6.3 Hz). Auch die Signale der *tert*-Butylgruppen (1.2–1.4 ppm) werden zu Dubletts aufgespalten, ohne daß jedoch die Unterschiede in den Kopplungskonstanten mit den ³¹P-Kernen der Oxidationsstufe + V (13.4–13.8 Hz) und der Oxidationsstufe + III (12.5–12.6 Hz) so deutlich ausfallen.

Tab. 4. ¹H-NMR-Resonanzen von **5a–d** und **6a–d**^{a)}

	δ CrCH ₂	δ PCH ₂ P (bzw. As)	Sonstige	Solvens
5a	0.21 (dd, <i>J</i> = 12.8; 4.4)	2.88 (t, <i>J</i> = 10.0)	1.55 (d, <i>J</i> = 12.4; 6H, P(V)CH ₃) 7.5 (m, 10H, Ph)	CDCl ₃
	0.27 (dd, <i>J</i> = 12.0; 4.0)	3.46 (t, <i>J</i> = 10.0)	1.61 (d, <i>J</i> = 12.6, 6H, P(V)CH ₃) 7.7 (m, 10H, Ph)	[D ₅]Pyridin
5b	0.09 (dd, <i>J</i> = 9.9; 6.7)	2.05 (dd, <i>J</i> = 10.6; 6.1)	1.32 (d, <i>J</i> = 12.5; 18H, <i>t</i> Bu) 1.72 (d, <i>J</i> = 11.7, 6H, P(V)CH ₃)	CDCl ₃
	0.25 (dd, <i>J</i> = 10.9; 6.9)	2.38 (dd, <i>J</i> = 11.4; 6.7)	1.35 (d, <i>J</i> = 12.5, 18H, <i>t</i> Bu) 1.73 (d, <i>J</i> = 12.1, 6H, P(V)CH ₃)	[D ₅]Pyridin
5c	0.75 (dd, <i>J</i> = 10.9; 6.7)	2.76 (dd, <i>J</i> = 11.9; 5.2)	1.31 (d, <i>J</i> = 12.6; 18H, <i>t</i> Bu) 7.5 (m, 10H, Ph)	CDCl ₃
	1.07 (dd, <i>J</i> = 12.4; 8.0)	3.21 (dd, <i>J</i> = 11.4; 6.3)	1.37 (d, <i>J</i> = 12.5, 18H, <i>t</i> Bu) 7.8 (m, 10H, Ph)	[D ₅]Pyridin
5d	0.96 (d, <i>J</i> = 11.0)	3.18 (d, <i>J</i> = 10.7)	7.4 (m, 20H, Ph)	CDCl ₃
	1.26 (d, <i>J</i> = 11.8)	3.98 (d, <i>J</i> = 11.4)	7.7 (m, 20H, Ph)	[D ₅]Pyridin
6a	0.77 (d, <i>J</i> = 4.0)	2.86 (t, <i>J</i> = 9.2)	1.45 (t, <i>J</i> = 2.9; 6H, P(III)CH ₃) 7.5 (m, 10H, Ph)	CDCl ₃
	1.05 (dd, <i>J</i> = 10.0; 6.0)	3.48 (t, <i>J</i> = 10.0)	1.53 (d, <i>J</i> = 6.3) 7.7 (m, 10H, Ph)	[D ₅]Pyridin
6b	0.25 (dd, <i>J</i> = 8.3; 6.0)	2.37 (dd, <i>J</i> = 9.2; 7.5)	1.30 (d, <i>J</i> = 13.4; 18H, <i>t</i> Bu) 1.66 (d, <i>J</i> = 5.5, 6H, P(III)CH ₃)	CDCl ₃
	0.44 (dd, <i>J</i> = 8.5; 6.1)	2.69 (t, <i>J</i> = 8.6)	1.17 (d, <i>J</i> = 13.6; 18H, <i>t</i> Bu) 1.68 (d, <i>J</i> = 5.7, 6H, P(III)CH ₃)	[D ₅]Pyridin
6c	0.30 (dd, <i>J</i> = 8.3, 4.9)	3.21 (dd, <i>J</i> = 9.5; 8.4)	1.26 (d, <i>J</i> = 13.5, 18H, <i>t</i> Bu) 7.5 (m, 10H, Ph)	CDCl ₃
	0.51 (dd, <i>J</i> = 9.2; 4.8)	3.59 (t, <i>J</i> = 8.9)	1.17 (d, <i>J</i> = 13.8, 18H, <i>t</i> Bu) 7.8 (m, 10H, Ph)	[D ₅]Pyridin
6d	1.41 (d, <i>J</i> = 5.7)	3.30 (d, <i>J</i> = 6.8)	7.4 (m, 20H, Ph)	CDCl ₃
	1.67 (d, <i>J</i> = 5.4)	4.04 (d, <i>J</i> = 7.0)	7.8 (m, 20H, Ph)	[D ₅]Pyridin

^{a)} In ppm, TMS intern; *J* in Hz.

³¹P-NMR-Spektren: Die Signale der beiden verschiedenartig gebundenen Phosphoratomene in **5–7** sind zu Dubletts aufgespalten (Tab. 5). Bezüglich der Zuordnung ergeben sich einfache Faustregeln (Schema 1). Die ³¹P-NMR-Resonanzen von **4a–d** erfahren bei der Koordination an das Cr(CO)₄-Fragment Tieffeldverschiebungen von ca. 50 ppm^{3a)}. Im Vergleich zu den Komplexen **7a–d** werden die an das Chrom gebundenen Phosphoratomene in **5a–d**, **6a–d** nochmals um ca. 50 ppm entschirmt, während die ³¹P-Kerne der Oniumzentren zusätzliche Tieffeldverschiebungen von nur 20–30 ppm

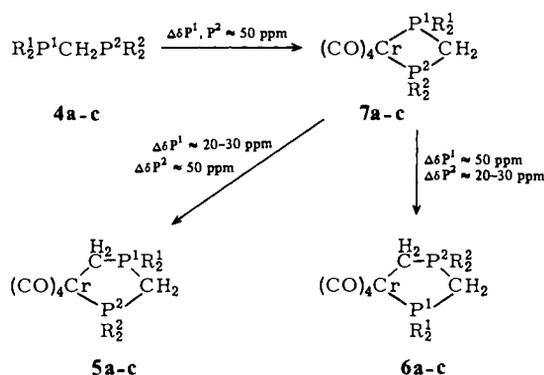
erfahren. Eine weitere Orientierungshilfe bei der Zuordnung der Signale bietet der Vergleich mit den Komplexen 3.

Tab. 5. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der Verbindungen 4–7^{a)}

$\delta^{31}\text{PMe}_2$	$\delta^{31}\text{P}(t\text{Bu})_2$	$\delta^{31}\text{PPh}_2$	Solvens
4a -51.3 (d, $J = 105$)	–	-22.3 (d, $J = 105$)	CDCl_3
4b -48.4 (d, $J = 113$)	17.9 (d, $J = 113$)	–	CDCl_3
4c –	16.5 (d, $J = 139$)	-15.3 (d, $J = 140$)	CDCl_3
4d –	–	-20.8 (s)	CDCl_3
5a 39.95 (d, $J = 92$, P(V)) 43.26 (d, $J = 82$, P(V))		62.51 (d, $J = 90$, P(III)) 62.48 (d, $J = 81$, P(III))	CDCl_3 [D ₅]Pyridin
5b 41.30 (d, $J = 73$, P(V)) 44.25 (d, $J = 73$, P(V))	105.35 (d, $J = 73$, P(III)) 104.59 (d, $J = 73$, P(III))		CDCl_3 [D ₅]Pyridin
5c	105.94 (d, $J = 71$, P(III)) 106.22 (d, $J = 71$, P(III))	41.81 (d, $J = 73$, P(V)) 43.29 (d, $J = 73$, P(V))	CDCl_3 [D ₅]Pyridin
5d		43.43 (s, P(V)) 44.23 (s, P(V))	CDCl_3 [D ₅]Pyridin
6a 43.29 (s, P(III)) 40.69 (d, $J = 79$, P(III))		43.29 (s, P(V)) 44.40 (d, $J = 80$, P(V))	CDCl_3 [D ₅]Pyridin
6b 55.84 (d, $J = 76$, P(III)) 53.75 (d, $J = 73$, P(III))	92.51 (d, $J = 74$, P(V)) 92.49 (d, $J = 73$, P(V))		CDCl_3 [D ₅]Pyridin
6c	90.67 (d, $J = 75$, P(V)) 90.84 (d, $J = 74$, P(V))	78.24 (d, $J = 75$, P(III)) 77.90 (d, $J = 74$, P(III))	CDCl_3 [D ₅]Pyridin
6d		71.06 (s, P(III)) 68.58 (s, P(III))	CDCl_3 [D ₅]Pyridin
7a 6.66 (d, $J = 35$)		26.41 (d, $J = 35$)	CDCl_3
7b 3.51 (d, $J = 29$) 0.60 (d, $J = 30$)	58.94 (d, $J = 29$) 58.20 (d, $J = 31$)		CDCl_3 [D ₅]Pyridin
7c	27.36 (d, $J = 12.0$) 26.43 (d, $J = 14.3$)	62.27 (d, $J = 12.0$) 61.59 (d, $J = 14.1$)	CDCl_3 [D ₅]Pyridin
7d		34.67 (s)	CDCl_3

^{a)} In ppm, externer Standard 85proz. H_3PO_4 , J in Hz.

Schema 1. Relative chemische Verschiebungen der ^{31}P -Kerne beim Übergang von 4 über 7 zu den Ylidkomplexen 5 und 6

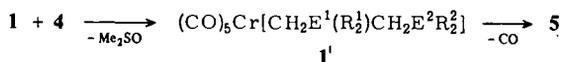


Diskussion des Reaktionsmechanismus

Die regioselektive Bildung der Ylidchelatekomplexe **5** bzw. **6** in Abhängigkeit von den metallorganischen Ausgangskomponenten **1** oder **2** läßt auf verschiedene Reaktionsmechanismen schließen.

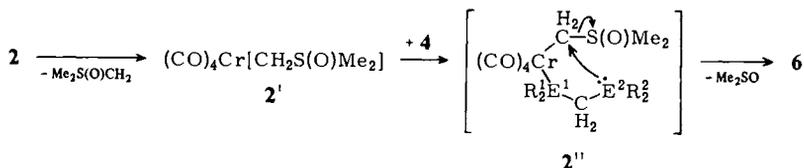
Der Reaktionsablauf von **1** mit **4a–d** in Benzol bei 45 °C wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Mit wachsender Reaktionsdauer verliert die kürzestwellige $\nu(\text{CO})$ -Bande von **1** bei 2060 cm^{-1} an Intensität, während eine scharfe Bande bei ca. 2050 cm^{-1} wächst. In Anlehnung an frühere Arbeiten⁷⁾ muß diese Bande der kürzestwelligen A_1 -Schwingung von Pentacarbonylkomplexen mit endständigen einzähligen Phosphoryliden des Typs **1'** (Schema 2) zugeordnet werden. Bei weiterem Erwärmen verliert diese Bande an Intensität, und im Bereich von $1980\text{--}1990\text{ cm}^{-1}$ tritt die kürzestwellige A' -Bande der Endprodukte **5** und **6** auf. Kinetische Untersuchungen zeigen, daß die Umsetzung von **1** mit Phosphanen dissoziativen Charakter besitzt⁸⁾ und hierbei $(\text{CO})_5\text{CR}=\text{CH}_2$ als reaktives Intermediat auftritt. Die gegenüber dem Carbenkomplex stärker nucleophile Donorfunktion R_2^1E^1 von **4** reagiert bevorzugt und wird damit zum Oniumzentrum. Mit der intramolekularen Substitution eines *cis*-ständigen CO-Liganden durch das weniger nucleophile Ende R_2^2E^2 erfolgt der Ringschluß.

Schema 2. Vorschlag zum Reaktionsmechanismus der Darstellung der Ylidkomplexe **5** aus **1** und **4**



Die regioselektive Bildung der Ylidkomplexe **6** aus **2** und **4** ist anders zu deuten. Es wird postuliert, daß zunächst ein Schwefelylid-Ligand aus **2** abdissoziiert, wobei eine Koordinationsstelle am Metall frei wird. Diese Vorstellung wird durch Betrachtungen am Molekülmodell von **2** bestätigt, wo erhebliche sterische Wechselwirkungen zwischen den beiden *cis*-ständigen Ylidliganden vorliegen. Auch die Beobachtung, daß sich **2** in Lösung (THF, DMSO, CH_3CN , Aceton) unter Verlust eines Ylidliganden zu **1** zersetzt, steht hiermit in Einklang⁹⁾. Das koordinativ ungesättigte Fragment **2'** (Schema 3) wird von dem stärker nucleophilen Ende E^1R_2^1 von **4** unter Bildung eines nicht nachgewiesenen Zwischenproduktes **2''** angegriffen. Die intramolekulare Substitution des Dimethylsulfoxids aus dem *cis*-ständigen Schwefelylid-Liganden durch E^2R_2^2 führt zu **6**. Wegen der großen Zersetzlichkeit von **2** in Lösung ist die erfolgreiche Bildung von **6** an eine heterogene Reaktionsführung in Benzol oder Toluol geknüpft. Da sich **2** hierin nicht löst, ist eine saubere kinetische Untersuchung dieser Reaktion nicht möglich.

Schema 3. Vorschlag zum Reaktionsmechanismus der Bildung der Ylidkomplexe **6** aus **2** und **4**



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung und der Fa. *Hoechst AG-Knapsack* für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Phosphane und Komplexe erfolgte unter N_2 -Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt: $(CO)_5Cr[CH_2S(O)Me_2]$ (1)¹⁰, $(CO)_4Cr[CH_2S(O)Me_2]_2$ (2)¹¹, $(tBu)_2PCH_2PMe_2$ (4b)^{6a}, $(tBu)_2PCL^{12}$, Me_2PCl^{13} , Ph_2AsCl^{14} , $(Me_2PCH_2PPh_2)Cr(CO)_4$ (7a)^{3a}, $[(tBu)_2PCH_2PPh_2]Cr(CO)_4$ (7c)^{3b}. Alle anderen Verbindungen standen zur Verfügung oder wurden gekauft.

IR-Spektren: Perkin Elmer 597. – 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren: Varian XL 200. – Massenspektren: Varian MAT 312. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer, CH_2Cl_2 . – Schmelzpunkte: Bestimmungsapparat Electrothermal der Fa. Brand, unkorrigiert.

[(Dimethylphosphino)methyl]diphenylphosphan (4a): In Anlehnung an das von *Karsch* publizierte Syntheseverfahren für Tetraorganodiphosphinomethane^{6a} wird zu 2.92 g (14.2 mmol) Ph_2PCH_2Li (erhalten aus Ph_2PCH_3 und $tBuLi$ in Pentan) in 30 ml Ether unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 1.55 g (16.0 mmol) Me_2PCl in 20 ml Ether getropft. Bei Raumtemp. wird 1 h gerührt, dann filtriert und das Filtrat i. Vak. vom Ether befreit. Destillation des öligen Rückstandes bei 0.09 Torr liefert 2.70 g (73 %) **4a** vom Sdp. 115°C (Lit.^{6a}) 130°C/0.2 Torr).

[(Di-tert-butylphosphino)methyl]diphenylphosphan (4c): In Abweichung des unter Lit.^{3b} beschriebenen Verfahrens wird zur Lösung von 5.80 g (28.1 mmol) Ph_2PCH_2Li in 40 ml Ether bei 0°C eine Lösung von 5.18 g (28.7 mmol) $(tBu)_2PCL$ in 20 ml Ether getropft. Es wird analog zur Synthese von **4a** aufgearbeitet. Ausb. 4.0 g (41 %) Sdp. 130°C/0.05 Torr.

[(Diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan (4d): In Abweichung der unter Lit.¹⁵ beschriebenen Verfahren werden in die Lösung von 9.57 g (36.2 mmol) Ph_2AsCl in 100 ml Ether (0°C) portionsweise 7.45 g (36.2 mmol) festes Ph_2PCH_2Li eingetragen. Es wird 3 h bei Raumtemp. gerührt, flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird mit Wasser (8 × 50 ml) und darauf mit Methanol (4 × 40 ml) gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Ethanol Ausb. 4.90 g (32 %), Schmp. 88°C (Lit.^{15a}) 90–92°C).

Umsetzung von $(CO)_5Cr[CH_2S(O)Me_2]$ (1) mit $Me_2PCH_2PPh_2$ (4a): 0.232 g (0.816 mmol) **1** und 0.212 g (0.816 mmol) **4a** werden in 40 ml Benzol 24 h bei 45°C gerührt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Von Ungelöstem (0.010 g) wird abgefrittet, das Lösungsmittel abkondensiert und der ölige gelbe Rückstand aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert. Als erste Fraktion werden 0.100 g (28 %) *Tetracarbonyl{[(diphenylphosphino)methyl]dimethylphosphoniummethylid- α -C, ω -P}chrom(0)* (**5a**) vom Schmp. 214°C (Zers.) erhalten. – IR (Nujol, cm^{-1}): 1981 st, 1890 st, 1871 sh, 1847 sst, 1810 sst [$\nu(CO)$]; 1435 m, 942 s, 860 s, 760 s, 752 s, 742 s, 709 s, 700 m, 688 m, 662 m, 650 m, 518 m, 505 s. – MS (70 eV, 360°C): $m/e = 438 (M^+)$, 410 ($M^+ - CO$), 354 ($M^+ - 3CO$), 326 ($M^+ - 4CO$), 260 ($Me_2PCH_2PPh_2^+$), 200 (Ph_2PMe^+).

$C_{20}H_{20}CrO_4P_2$ (438.3) Ber. C 54.80 H 4.60 Cr 11.86

5a: Gef. C 54.61 H 4.55 Cr 11.25 Molmasse 416

6a: Gef. C 54.71 H 4.59 Cr 11.52 Molmasse 422

Als zweite Fraktion werden 0.063 g (17.5 %) *Tetracarbonyl{[(dimethylphosphino)methyl]diphenylphosphoniummethylid- α -C, ω -P}chrom(0)* (**6a**) vom Schmp. 182°C (Zers.) isoliert. – IR (Nujol, cm^{-1}): 1981 st, 1888 st, 1882 sst, 1812 sst [$\nu(CO)$]; 1438 m, 1300 s, 1288 s, 1142 s, 1120 s, 1108 s, 950 s, 917 m, 870 s, 843 s, 820 s, 770 s, 750 m, 742 m, 733 m, 717 s, 690 m, 642 m,

529 m, 498 m. – MS (70 eV, 270°C): $m/e = 438 (M^+)$, $354 (M^+ - 3CO)$, $326 (M^+ - 4CO)$, $265 \{Cr[(CH_2)_2PPh_2]^+\}$, $260 (Me_2PCH_2PPh_2^+)$, $200 (Ph_2PMe^+)$, $52 (Cr^+)$.

Umsetzung von 1 mit (tBu)₂PCH₂PMe₂ (4b): 0.341 g (1.20 mmol) **1** und 0.264 g (1.20 mmol) **4b** werden in 40 ml Benzol 24 h bei 45°C gerührt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abgesaugt und mit CH₂Cl₂ extrahiert wird. Die vereinigten Filtrate bzw. Extrakte werden zur Trockene eingengt. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus CH₂Cl₂/Petrolether wird als erste Fraktion 0.218 g (46%) des schwerer löslichen gelben *Tetracarbonyl*{[(di-*tert*-butylphosphino)methyl]dimethylphosphoniummethylid- α -C, ω -P}chrom(0) (**5b**) vom Schmp. 220°C (Zers.) erhalten. – IR (Nujol, cm⁻¹): 1981 st, 1878 st, 1842 st, 1821 st, 1803 st, 1792 Sch [v(CO)]; 1309 s, 1299 s, 1180 s, 1145 s, 1022 s, 950 m, 869 s, 810 s, 760 s, 700 s, 655 m, 505 m. – MS (70 eV, 300°C): $m/e = 398 (M^+)$, $370 (M^+ - CO)$, $342 (M^+ - 2CO)$, $314 (M^+ - 3CO)$, $286 (M^+ - 4CO)$, $234 [Me_3P = CHP(tBu)_2^+]$, $220 [Me_2PCH_2P(tBu)_2^+]$, $177 [Me_3P = CHP(tBu)^+]$, $141 \{Cr[(CH_2)_2PMe_2]^+\}$, $121 (Me_3P = CHPH^+)$, $76 (PMe_3^+)$, $57 (C_4H_9^+)$.

C₁₆H₂₈CrO₄P₂ (398.3)

Ber. C 48.24 H 7.09 Cr 13.05

5b: Gef. C 48.13 H 7.01 Cr 12.67 Molmasse 383

6b: Gef. C 48.13 H 7.09 Cr 12.63 Molmasse 390

Als zweite Fraktion werden 0.030 g (6.2%) *Tetracarbonyl*{di-*tert*-butyl[(dimethylphosphino)methyl]phosphoniummethylid- α -C, ω -P}chrom(0) (**6b**) vom Schmp. 206°C (Zers.) gewonnen. – IR (Nujol, cm⁻¹): 1986 st, 1896 st, 1879 m, 1855 st, 1841 st, 1795 sst [v(CO)]; 1432 m, 1309 s, 1262 s, 1182 s, 1140 s, 1095 s, 1085 s, 1035 s, 1025 s, 812 s, 793 s, 757 s, 725 m, 688 m, 660 m, 520 s, 492 s. – MS (70 eV, 250°C): $m/e = 398 (M^+)$, $370 (M^+ - CO)$, $342 (M^+ - 2CO)$, $314 (M^+ - 3CO)$, $286 (M^+ - 4CO)$, $225 \{Cr[(CH_2)_2P(tBu)_2]^+\}$, $121 [Me_3P = CHPH^+]$, $57 (C_4H_9^+)$.

Umsetzung von 1 mit (tBu)₂PCH₂PPh₂ (4c): 0.304 g (1.07 mmol) **1** und 0.369 g (1.07 mmol) **4c** werden in 40 ml Benzol 24 h bei 45°C gerührt, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Es wird abgesaugt, der Frittenrückstand mit Pyridin extrahiert, und die vereinigten Filtrate bzw. Extrakte werden von flüchtigen Bestandteilen befreit. Umkristallisieren des gelben öligen Rückstandes aus CH₂Cl₂/Petrolether liefert 0.179 g (32%) schwerer lösliches *Tetracarbonyl*{[(di-*tert*-butylphosphino)methyl]diphenylphosphoniummethylid- α -C, ω -P}chrom(0) (**5c**) vom Schmp. 208°C (Zers.) als erste Fraktion. – IR (Nujol, cm⁻¹): 1970 st, 1858 sst, 1821 Sch, 1811 st [v(CO)]; 1440 m, 1140 s, 1120 s, 1005 s, 848 s, 770 s, 750 s, 730 m, 690 m, 660 s, 652 s, 528 s, 512 s, 499 s, 489 s. – MS (70 eV, 110°C): $m/e = 522 (M^+)$, $466 (M^+ - 2CO)$, $438 (M^+ - 3CO)$, $410 (M^+ - 4CO)$, $344 [Ph_2PCH_2P(tBu)_2^+]$, $301 [Ph_2MeP = CHP(tBu)^+]$, $245 (Ph_2MeP = CHPH^+)$, $200 (Ph_2PMe^+)$, $57 (C_4H_9^+)$.

C₂₆H₃₂CrO₄P₂ (522.5)

Ber. C 59.77 H 6.17 Cr 9.95

5c: Gef. C 59.58 H 6.15 Cr 9.65 Molmasse 505

6c: Gef. C 59.83 H 6.16 Cr 9.69 Molmasse 564

Als zweite Fraktion werden 0.104 g (19%) gelbes *Tetracarbonyl*{di-*tert*-butyl[(diphenylphosphino)methyl]phosphoniummethylid- α -C, ω -P}chrom(0) (**6c**), Schmp. 210°C (Zers.), gewonnen. – IR (Nujol, cm⁻¹): 1988 st, 1871 Sch, 1863 sst, 1845 Sch, 1802 st [v(CO)]; 1148 s, 1090 s, 790 m, 762 s, 735 s, 705 s, 690 m, 662 m, 645 m, 520 s, 495 s. – MS (70 eV, 290°C): $m/e = 522 (M^+)$, $466 (M^+ - 2CO)$, $438 (M^+ - 3CO)$, $410 (M^+ - 4CO)$, $344 \{[(tBu)_2PCH_2PPh_2]^+\}$.

Die dritte Fraktion besteht aus 0.022 g (4.0%) gelbem *Tetracarbonyl*{[(di-*tert*-butylphosphino)methyl]diphenylphosphan-P,P'}chrom(0) (**7c**)^{3b} vom Schmp. 198°C.

Umsetzung von 1 mit Ph₂AsCH₂PPh₂ (4d): Wie vorstehend werden aus 0.284 g (1.00 mmol) **1** und 0.428 g (1.00 mmol) **4d** 0.393 g (64.8%) gelbes *Tetracarbonyl*{[(diphenylarsino)methyl]di-

phenylphosphoniummethyld- α -C, ω -As]chrom(0) (**5d**) vom Schmp. 180 °C (Zers.) gewonnen. – IR (Nujol, cm^{-1}): 1988 st, 1875 Sch, 1858 sst, 1803 st [$\nu(\text{CO})$]; 827 s, 770 s, 745 m, 730 m, 710 s, 690 m, 662 m, 640 m, 620 s, 610 s, 525 s, 482 m. – MS (70 eV, ca. 500 °C): $m/e = 604$ ($\text{M}^+ - 2\text{H}$), 592 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2$), 550 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 536 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2, - 2\text{CO}$), 522 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 508 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2, - 3\text{CO}$), 494 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 480 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2, - 4\text{CO}$), 442 ($\text{Ph}_2\text{MeP} = \text{CHAsPh}_2^+$), 428 ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{AsPh}_2^+$), 229 (AsPh_2^+), 213 ($\text{Ph}_2\text{MeP} = \text{CH}^+$), 200 (Ph_2MeP^+).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{AsCrO}_4\text{P}$ (606.4) Ber. C 59.42 H 3.99 Cr 8.57

Gef. C 59.25 H 3.92 Cr 8.60 Molmasse 561

Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]_2$ (**2**) mit **4a**: 0.427 g (1.23 mmol) **2** und 0.315 g (1.21 mmol) **4a** werden in 40 ml Benzol 1 h bei 45 °C gerührt. Die rotbraune Suspension wird von Unge löstem (0.088 g) abgefrittet, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, und aus dem öligen Rückstand werden durch Umkristallisieren (CH_2Cl_2 /Petrolether) 0.189 g (35 %) **6a** gewonnen. Im Rückstand der Mutterlauge ist **5a** IR-spektroskopisch nachweisbar, ohne daß es jedoch isoliert werden konnte.

Umsetzung von **2** mit **4b**: 0.456 g (1.31 mmol) **2** und 0.288 g (1.31 mmol) **4b** werden 75 min in 40 ml Benzol bei 45 °C gerührt. Hiernach wird abgesaugt, der Frittenrückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert, und die vereinigten orangegelben Filtrate werden i. Vak. zur Trockene eingeeengt. Durch Umkristallisieren des öligen Rückstandes aus CH_2Cl_2 /Petrolether werden 0.193 g (37 %) **6b** gewonnen. In der Mutterlauge wird IR-spektroskopisch *Tetracarbonyl*[[*di-tert-butyl*][(dimethylphosphino)methyl]phosphan-*P,P'*]chrom(0) (**7b**) nachgewiesen, ohne daß diese Verbindung abgetrennt werden kann.

Umsetzung von **2** mit **4c**: 0.356 g (1.02 mmol) **2** und 0.351 g (1.02 mmol) **4c** werden in 40 ml Benzol 1 h bei 45 °C gerührt. Es wird abgesaugt, der Frittenrückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert, und die vereinigten Filtrate werden zur Trockene eingeeengt. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus CH_2Cl_2 /Petrolether werden 0.136 g (26 %) schwerer lösliches **6c** von 0.121 g (23 %) **7c** abgetrennt.

Umsetzung von **2** mit **4d**: 0.348 g (1.00 mmol) **2** und 0.428 g (1.00 mmol) **4d** werden in 40 ml Benzol 2 h bei 45 °C gerührt. Es wird abgesaugt und das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingeeengt. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus CH_2Cl_2 /Petrolether werden 0.276 g (46 %) *Tetracarbonyl*[[*diphenylphosphino*methyl]diphenylarsoniummethyld- α -C, ω -*P*]chrom(0) (**6d**) vom Schmp. 167 °C (Zers.) erhalten. – IR (Nujol, cm^{-1}): 1986 st, 1875 st, 1858 sst, 1799 st [$\nu(\text{CO})$]; 1440 m, 1310 s, 1160 s, 1125 s, 1085 s, 1002 s, 985 s, 972 s, 955 s, 920 s, 845 s, 765 s, 740 m, 735 m, 720 s, 692 m, 668 m, 655 s, 638 s, 622 s, 520 s, 498 s, 475 s. – MS (70 eV, 450 °C): $m/e = 592$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_2$), 536 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2, - 2\text{CO}$), 480 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2, - 4\text{CO}$), 428 ($\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{PPh}_2^+$).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{AsCrO}_4\text{P}$ (606.4) Ber. C 59.42 H 3.99 Cr 8.57

Gef. C 59.11 H 3.99 Cr 8.54 Molmasse 588

Tetracarbonyl[[*di-tert-butyl*][(dimethylphosphino)methyl]phosphan-*P,P'*]chrom(0) (**7b**): 0.252 g (0.98 mmol) $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_4$ und 0.216 g (0.98 mmol) **4b** werden in 16 ml Cyclohexan 24 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemp. und Einengen auf ca. 10 ml fallen 0.234 g (62 %) gelbes **7b** vom Schmp. 152 °C aus. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , int. TMS, J in Hz): $\delta = 1.34$ (d, $J = 13.3$, 18H, *t*Bu); 1.57 (d, $J = 7.3$, 6H, PCH_3); 2.93 (dd, $J = 9.7$; 7.7, 2H, CH_2). – MS (70 eV, 120 °C): $m/e = 384$ (M^+), 356 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 328 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 300 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 272 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 257 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}, - \text{CH}_3$), 243 [$\text{Cr}[\text{P}(\text{tBu})_2\text{CH}_2\text{PH}]^+$], 52 (Cr^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{CrO}_4\text{P}_2$ (384.2) Ber. C 46.88 H 6.82 Cr 13.53

Gef. C 46.81 H 6.91 Cr 13.61 Molmasse 383

Tetracarbonyl[(diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan-As,P}chrom(0) (7d): Wie zuvor beschrieben werden aus der Umsetzung von 0.256 g (1.00 mmol) $(C_7H_8)Cr(CO)_4$ und 0.428 g (1.00 mmol) **4d** in 30 ml Cyclohexan 0.424 g (72%) gelbes **7d** vom Schmp. 140°C gewonnen. – ¹H-NMR (CDCl₃), int. TMS, *J* in Hz): δ = 4.40 (d, *J* = 9.0, 2H, CH₂); 7.3–7.6 (m, 20H, Ph). – MS (70 eV, 195°C): *m/e* = 592 (M⁺), 536 (M⁺ – 2CO), 508 (M⁺ – 3CO), 480 (M⁺ – 4CO), 428 (Ph₂PCH₂AsPh₂⁺), 314 (CrPPPh₃⁺), 262 (Ph₃P⁺), 199 (Ph₂PCH₂⁺), 52 (Cr⁺).

C₂₉H₂₂AsCrO₄P (592.4) Ber. C 58.79 H 3.74 Cr 8.78

Gef. C 59.26 H 3.83 Cr 8.83 Molmasse 585

- ¹⁾ II. Mitteil.: L. Weber, D. Wewers, W. Meyer und R. Boese, Chem. Ber. **117**, 732 (1984).
- ²⁾ ^{2a)} L. Weber, R. Boese und W. Meyer, Angew. Chem. **94**, 938 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 926 (1982). – ^{2b)} Vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung 1983, Dortmund, Ref. B 36.
- ³⁾ ^{3a)} S. O. Grim und J. D. Mitchell, Inorg. Chem. **16**, 1770 (1977). – ^{3b)} S. O. Grim, P. H. Smith, I. J. Colquhoun und W. McFarlane, Inorg. Chem. **19**, 3195 (1980).
- ⁴⁾ Bei der ³¹P-NMR-Messung wurde die Pulsfrequenz erniedrigt, um Fehler durch den NOE zu minimalisieren.
- ⁵⁾ E. Lindner und E. Schilling, Chem. Ber. **110**, 3266 (1977).
- ⁶⁾ ^{6a)} H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 762 (1977). – ^{6b)} E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. **104**, 331 (1976).
- ⁷⁾ L. Weber, J. Organomet. Chem. **131**, 49 (1977).
- ⁸⁾ ^{8a)} H. Fischer und L. Weber, in Vorbereitung. – ^{8b)} Schwefelylid-Komplexe von elektronenreichen Metallsystemen liegen im Gleichgewicht mit den freien Sulfanen und Carbenkomplexen vor: F. B. Cormick und J. A. Gladysz, J. Organomet. Chem. **218**, C57 (1981).
- ⁹⁾ L. Weber, unveröffentlicht.
- ¹⁰⁾ L. Weber, J. Organomet. Chem. **105**, C9 (1976).
- ¹¹⁾ L. Weber, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 780 (1976).
- ¹²⁾ P. Scherer und H. Schieder, Chem. Ber. **101**, 4196 (1968).
- ¹³⁾ G. W. Parshall, Inorg. Synth. **15**, 192 (1974).
- ¹⁴⁾ S. Samaan in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/8, S. 251, Thieme, Stuttgart 1978.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} R. Appel, K. Geisler und H. F. Schöler, Chem. Ber. **112**, 648 (1979). – ^{15b)} P. D. Enlow und C. Woods, Organometallics **2**, 64 (1983).

[194/83]