

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

117. JAHRGANG · HEFT 12 · SEITE 3331 – 3502

Dieses Heft wurde am 4. Dezember 1984 ausgegeben.

Übergangsmetallkomplexe instabiler Ylide, IV¹⁾

Neuartige ylidische Chelatliganden mit der Atomsequenz CPNP in Tetracarbonylchrom-Komplexen

*Lothar Weber** und *Dietmar Wewers*

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

Eingegangen am 5. Dezember 1983

Der Schwefelylid-Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (**1**) reagiert mit den Iminobis(phosphanen) **3a, b** zu den fünfgliedrigen Metallacyclen **4a, b**, welche die neuartigen Ylide $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_2-\text{NR}-\text{PPh}_2$ als Chelatliganden tragen. Die Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]_2$ (**5**) mit $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (**3d**) führt zum salzartigen Komplex **7**, der sich am Stickstoffatom protonieren wie auch methylieren läßt.

Transition Metal Complexes of Instable Ylides, IV¹⁾

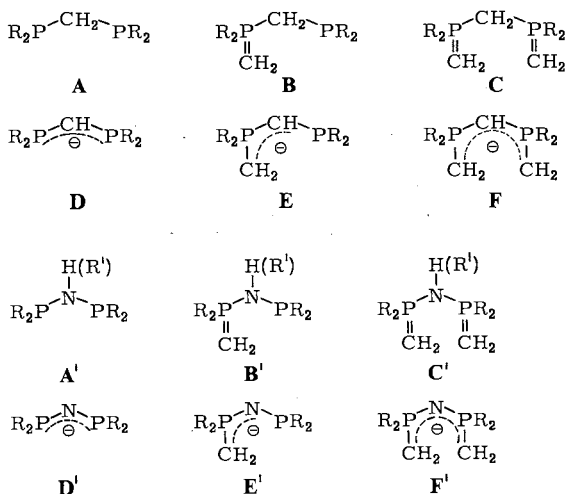
**Novel Ylidic Chelate Ligands with the Sequence CPNP as Structural Moiety in
Tetracarbonylchromium Complexes**

The sulfur ylide complex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (**1**) reacts with iminobis(phosphanes) **3a, b** to yield five-membered metallacycles **4a, b**, in which the novel ylides $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_2-\text{NR}-\text{PPh}_2$ are incorporated as chelate ligands. The reaction of $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]_2$ (**5**) with $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (**3d**) leads to salt-like **7**, which can be protonated and methylated at the nitrogen atom.

Methylenbisphosphane **A** sowie die hiervon abgeleiteten Ylide **B^{1,2)}** und deren Anionen **D³⁾**, **E⁴⁾** und **F⁵⁾** haben als vielseitige Liganden breites Interesse gefunden. Ähnliches gilt für die zu **A** isoelektronischen Iminobisphosphane **A'⁶⁾**, in denen die Methylengruppe durch die NH bzw. NR'-Funktion ersetzt ist.

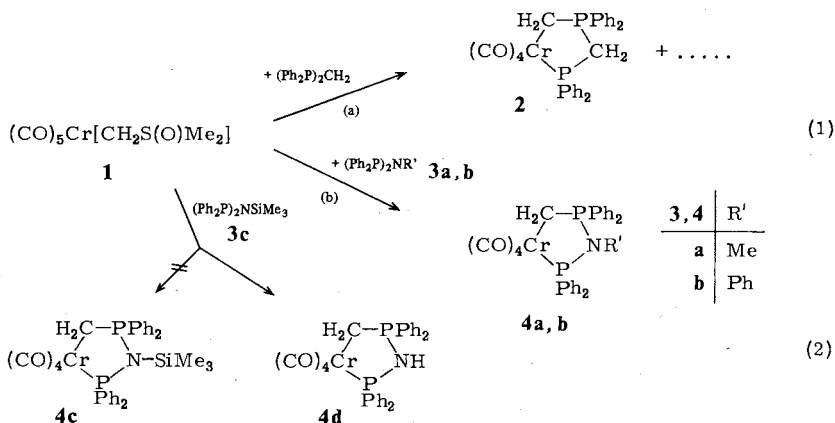
Chem. Ber. **117**, 3331 – 3339 (1984)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984
0009 – 2940/84/1212 – 3331 \$ 02.50/0



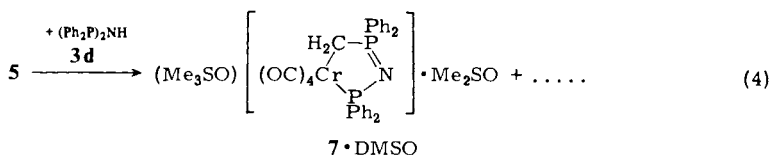
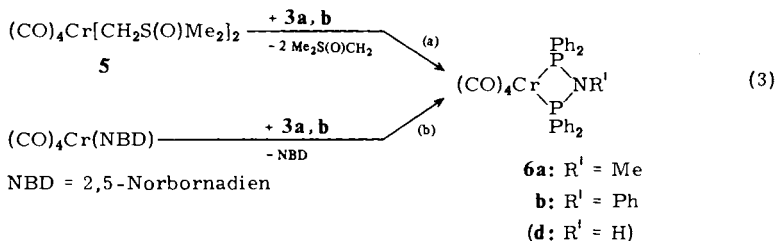
Von der Serie der stickstoffhaltigen Liganden **B'** – **F'** sind bisher Komplexe mit den Atomsequenzen PNP^{3k,7)} (**D'**) und CPNPC^{5c,8)} (**F'**) bekannt.

Wir berichten hier über Komplexe der noch fehlenden Ligandensysteme **B'** und **E'**, die wir im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität von Schwefelylid-Komplexen gegenüber Diphosphanen synthetisiert haben. In Anlehnung an die Synthese von **2** (Gl. 1a)²⁾ haben wir (CO)₅Cr[CH₂S(O)Me₂] (**1**)⁹⁾ mit (Ph₂P)₂NMe (**3a**)^{6a)} bzw. (Ph₂P)₂NPh (**3b**)^{6b)} in Toluol bei 45 °C umgesetzt, wobei die Ylidkomplexe **4a, b**, in denen die brückenständige Methylengruppe durch die isoelektronische Iminofunktion NR' (R' = Me, Ph) ersetzt ist, gebildet werden (Gl. 1b).

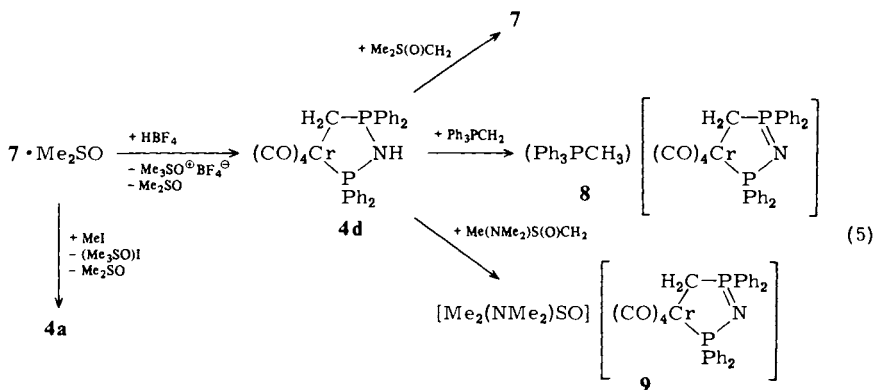


Unter analogen Bedingungen reagiert dagegen (Ph₂P)₂NSiMe₃ (**3c**)^{6b)} mit **1** nicht zu dem *N*-silylierten Ylidkomplex **4c**, sondern zu dem NH-Derivat **4d** (30% Ausb.) (Gl. 2). Hierbei ist die Herkunft des Wasserstoffes bisher unklar. Möglicherweise erfolgte Hydrolyse durch Feuchtigkeitsspuren.

Durch die Reaktion von $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]_2$ (**5**) mit **3a, b** werden keine Ylidkomplexe, sondern die Iminobis(phosphan)-Komplexe **6a, b** (Gl. 3a) gewonnen. Diese sind ebenfalls aus $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{NBD})$ (NBD = Norbornadien) problemlos zugänglich (Gl. 3b). Das schon beschriebene **6d**^{6f)} ($\text{R}' = \text{H}$) haben wir zu Vergleichszwecken ebenfalls hergestellt.



Anders gestaltet sich das Reaktionsverhalten von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (**3d**) gegenüber dem Ylidkomplex **5**. Hierbei entsteht unter analogen Reaktionsbedingungen das Komplexsalz **7**, das als gelbgrünes Solvat mit einem Molekül DMSO kristallisiert (Gl. 4). **7** wird solvatfrei erhalten, wenn nach Behandlung mit etherischer HBF_4 in THF das entstehende **4d** erneut mit äquivalenten Mengen $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ deprotoniert wird (Gl. 5). Die Deprotonierung von **4d** gelingt auch mit anderen Yliden (z. B. Ph_3PCH_2 , $\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$).



Die Anionen in **7–9** werden durch MeI am Stickstoff zu **4a** alkyliert, während mit $\text{Me}_3\text{E}'\text{Cl}$ ($\text{E}' = \text{Si, Ge, Sn}$) wechselnde Mengen **4d** entstehen. Wir führen dies auf die Schwäche der N–E'-Bindung zurück.

Die Ylidkomplexe **4a, b** und **d** sind gelbe bis gelbgrüne diamagnetische Feststoffe, die sich in polaren Lösungsmitteln (Pyridin, THF, Aceton, CH_2Cl_2) gut, in Benzol und

Toluol mäßig und in gesättigten Kohlenwasserstoffen nicht lösen. Molmassenbestimmungen in CH_2Cl_2 belegen ihren monomeren Charakter. Die ebenfalls monomeren gelben Iminobis(phosphan)-Komplexe **6a**, **b**, **d** sind dagegen deutlich besser löslich. Die Komplexsalze **7–9** lösen sich in Pyridin und CH_2Cl_2 , wobei sich diese Lösungen langsam unter Bildung von **4d** zersetzen. Hierbei zeigt sich folgende Zersetzungstendenz: $7 > 9 \gg 8$. Aus diesem Grund wurden von **7–9** keine Molmassenbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt.

Spektren

IR-Spektren: Die IR-Spektren der Ylidkomplexe **4** lassen sich gut mit denen des isoelektronischen **2** vergleichen. So weisen Lösungsspektren von **4a**, **b**, **d** in CH_2Cl_2 (Tab. 1) im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen intensive Banden auf, die den CO -Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 3A' + A$ (C_s -Pseudosymmetrie) entsprechen. Aus der Lage der kürzestwelligen A' -Banden wird auf folgende Abstufung für die Donorkapazität der Ylidliganden geschlossen: $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_2\text{N}(\text{Me})\text{PPh}_2 \approx \text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \approx \text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_2\text{N}(\text{Ph})\text{PPh}_2 > \text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_2\text{N}(\text{H})\text{PPh}_2$. Der Ersatz einer CH_2 -Einheit durch die isoelektronische Organyliminogruppe im Ylidliganden hat damit keine nennenswerte Konsequenz für dessen σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis. Der Ladungstransfer auf das $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Gerüst nimmt bei der Deprotonierung von **4d** drastisch zu. Die kürzestwellige A' -Bande im komplexen Anion von **7–9** wird hierbei um $24–28 \text{ cm}^{-1}$ langwellig verschoben. Die Iminobis(phosphane) **3a**, **b**, **d** haben ein deutlich geringeres δ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis und sind gut mit $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ vergleichbar^{6f}. Die NH -Valenzschwingungen in **4d** und **6d** geben sich als schwache, scharfe Banden bei 3278 bzw. 3319 cm^{-1} zu erkennen. In den Oxosulfonium-Ionen der Komplexe **7** und **9** wird die $\text{S}=\text{O}$ -Schwingung als starke Bande bei 1232 cm^{-1} gefunden.

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen in cm^{-1} (CH_2Cl_2 -Lösung)

Verb.	$\nu(\text{CO})$			
2	1991 st	1873 sst	1828 sst	
4a	1990 st	1895 Sch	1872 sst	1831 st
4b	1992 st	1892 Sch	1870 sst	1832 st
4d	1996 st	1880 sst (br)		1832 st
6a	2018 st	1919 Sch	1892 sst	
6b	2016 st	1920 Sch	1895 sst	
6d	2019 st	1920 Sch	1898 sst	1880 Sch
8	1970 st	1862 sst (br)		1783 st
9	1972 st	1870 sst (br)		1773 st

¹H-NMR-Spektren: Die Signalgruppen von **4a**, **b**, **d** (Tab. 2) sind aufgrund von Lage, Multiplizität und Intensität problemlos zuzuordnen. Die CrCH_2 -Protonen treten wegen der Kopplung zu zwei chemisch und magnetisch verschiedenen Phosphorkernen als Pseudotriplets ($N = 11.7–12.0 \text{ Hz}$) auf. Ihre Lage ($1.06–1.30 \text{ ppm}$) ist mit der des CrCH_2 -Signals in **2** (1.13 ppm) vergleichbar. Im Anion von **7** und **8** werden die Methylenprotonen gegenüber denen in der korrespondierenden Säure **4d** deutlich ($0.46–0.49 \text{ ppm}$) entschirmt. Ein Doppeldublett bei 2.54 ppm im Spektrum von **4a** ist den NCH_3 -Protonen zuzuordnen. Das breite Signal bei 9.46 ppm in **4d** rührt möglicherweise vom NH -Proton her.

³¹P-NMR-Spektren: Die magnetisch nicht äquivalenten ³¹P-Kerne geben sich in **4a**, **b**, **d**, **7**, **8** wie auch in **2** durch zwei Dubletts zu erkennen (Tab. 3). Die Signale bei jeweils tieferem Feld sind

Tab. 2. $^1\text{H-NMR-Resonanzen}^{\text{a)}$

Verb.	CrCH_2 (2H)	δNR	Sonstige Signale
2	1.13 (dd, $J = 10.0$; 5.0)	–	4.30 („t“, $N = 20$; 2H, PCH_2P); 7.3–8.1 (m, 20H, Ph)
4a	1.06 („t“, $N = 11.8$)	2.54 (dd, $J = 9.5$, 4.2, 3H, NCH_3)	7.3–8.0 (m, 20H, Ph)
4b	1.30 („t“, $N = 11.7$)	–	6.6–7.8 (m, 25H, Ph)
4d	1.20 („t“, $N = 12.0$)	9.46 (s, br, 1H, NH)	7.2–8.2 (m, 20H, Ph)
6a	–	2.74 (t, $J = 8.5$; 3H, NCH_3)	7.2–8.0 (m, 20H, Ph)
6b	–	–	6.8–8.0 (m, 25H, Ph)
6d	–	8.87 (t, $J = 6.4$; 1H, NH)	7.2–8.0 (m, 20H, Ph)
7	1.66 („t“, $N = 14$)	–	4.38 (s, br, 9H, SCH_3); 7.0–8.7 (m, 20H, Ph)
8	1.69 („t“, $N = 14$)	–	3.22 (s, br, 3H, PCH_3); 7.0–8.7 (m, 35H, Ph)

^{a)} In ppm, int. TMS, J und N in Hz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin-Lösung}$.

Tab. 3. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR-Daten}^{\text{a)}$

Verb.	$\delta^{31}\text{P(V)}(\text{d})$	$\delta^{31}\text{P(III)}(\text{d})$	$J_{\text{P-P}}$
2	44.9	64.1	85.3
3a		73.0	
3b		68.4	
3d		44.3	
4a	72.2	136.5	103.8
4b	73.1	146.5	109.6
4d	60.7	120.5	89.0
6a		110.8	
6b		115.4	
6d		91.2	
7	61.2	112.4	117.3
8^{b)}	60.4	111.9	116.9

^{a)} In ppm, Standard ext. 85proz. H_3PO_4 , J in Hz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin-Lösung}$. – ^{b)} $\delta^{31}\text{P}(\text{Ph}_3\text{PMe})^+ = 22.17$ (s).

den metallgebundenen Ph_2P -Gruppen zuzuordnen. Sie werden relativ zum freien Iminobis(phosphan) kräftig entschirmt ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 63.5 - 78.1$ ppm) und absorbieren damit auch bei tieferem Feld als die äquivalenten ^{31}P -Kerne in **6a**, **b**, **d**. Das $^{31}\text{P(III)}$ -Signal im Anion ist gegenüber **4d** um 8.1–8.6 ppm hochfeldverschoben, wofür möglicherweise die Anionladung verantwortlich ist. Die ^{31}P -Kerne der Phosphoniumzentren in **4a**, **b** absorbieren etwa im Bereich des freien **3a**, **b**. In **4d**, **7** und **8** werden die P(V) -Atome gegenüber den Signalen in **3d** um 16.1–16.9 ppm ent-

schirmt, ohne daß sich die Anionladung hierbei zu erkennen gibt. Die P(III)-P(V)-Kopplungskonstante wächst bei der Deprotonierung von **4d** von 89.0 auf 116.9 bzw. 117.3 Hz.

Massenspektren: Die Flüchtigkeit der Ylidkomplexe **4a**, **b**, **d** reicht nicht aus, um im Stoßionisierungsexperiment Peaks des Molekül-Ions zu erhalten. Stattdessen werden Fragmente, die aus dem sukzessiven Verlust von CO-Liganden resultieren, beobachtet. Demgegenüber zeigen die Massenspektren von **6a**, **b**, **d** neben den Molekül-Ionen als Peaks mit den jeweils größten m/e -Werten den gewohnten Abbau aller CO-Gruppen, bevor der Metallacyclus zerbricht (siehe Exp. Teil).

Aus den analytischen und spektroskopischen Daten wird geschlossen, daß die Komplexe **4** und **7–9** analog zu **2** gebaut sind und statt der CH_2 -Gruppe isoelektronische Iminofunktionen im Metallacyclus tragen. In den Chelatliganden wird die bislang unbekannte Atomsequenz CPNP (**B'** und **E'**) verwirklicht. Der freie Ligand von **4d** ist nicht existenzfähig, da er sich sofort zum tautomereren $\text{CH}_3\text{P}(\text{Ph})_2 = \text{N} - \text{PPh}_2$ stabilisieren würde.

Der Autor (L. W.) dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie für ein Graduiertenstipendium an D. W.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Spektrenaufnahmen wurden unter N_2 durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei, frisch destilliert und N_2 -gesättigt. Die Komplexe **1**⁹⁾, **5**¹⁰⁾ und $(\text{NBD})\text{Cr}(\text{CO})_4$ ¹¹⁾ sowie die Iminobis(phosphane) **3a**^{6a)}, **3b**^{6b)}, **3c**^{6c)} und **3d**^{6c)} wurden nach Literaturangaben hergestellt.

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

Tetracarbonyl[[diphenylphosphino)methylamino]methylendiphenylphosphoran-C- α ,P- ω]-chrom(0) (4a): Die Lösung von 0.273 g (0.90 mmol) **1** und 0.384 g (0.96 mmol) **3a** in 40 ml Toluol wird 24 h bei 45 °C gerührt. Von Ungelöstem wird abgesaugt und das gelbe Filtrat eingeeengt, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt, zweimal mit 10 ml Petrolether (40–60 °C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.195 g (35%), Schmp. 232 °C (Zers.). – IR (Nujol): 1994 st, 1882 sst (br), 1870 Sch, 1818 sst, 1438 m, 1190 s, 1088 m, 900 m, 865 m, 840 m, 750 m, 725 m, 710 m, 695 m, 682 m, 660 m, 625 s, 612 s, 538 m, 512 m, 500 s, 482 s cm^{-1} . – MS (70 eV, 250 °C): $m/e = 563 (\text{M}^+ - \text{CH}_2)$, 478 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$), 450 ($\text{M}^+ - 4\text{CO} - \text{CH}_3$), 399 $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NMe}^+]$, 384 $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^+]$, 370 ($\text{Ph}_2\text{P} - \text{PPh}_2^+$), 262 (PPh_3^+), 228 ($\text{H}_2\text{C} = \text{PPh}_2\text{-NMe}^+$), 214 (Ph_2PNMe^+), 201 ($\text{Ph}_2\text{PNH}_2^+$), 199 (Ph_2PN^+), 185 (Ph_2P^+), 183 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$), 108 (PhP^+), 78 (C_6H_6^+), 52 (Cr^+).

$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{CrNO}_4\text{P}_2$ (577.5) Ber. C 62.40 H 4.36 Cr 9.00 N 2.43

Gef. C 61.82 H 4.35 Cr 8.84 N 2.39

Molmasse 523 (osmometr. in CH_2Cl_2)

In der Mutterlauge wird **6a** anhand des ³¹P-NMR-Spektrums nachgewiesen.

Tetracarbonyl[[diphenylphosphino)phenylamino]methylendiphenylphosphoran-C- α ,P- ω]-chrom(0) (4b): Analog werden aus 0.361 g (1.27 mmol) **1** und 0.585 g (1.27 mmol) **3b** 0.306 g (38%) gelbes **4b** gewonnen, Schmp. 225 °C (Zers.). – IR (Nujol): 1988 st, 1882 Sch, 1863 sst, 1836 sst, 1208 m, 920 s, 746 m, 725 s, 698 m, 688 m, 655 m, 605 s, 540 s, 530 s, 502 s, 492 s

cm^{-1} . – MS (70 eV, 300°C): $m/e = 527$ ($M^+ - 4\text{CO}$), 513 ($M^+ - 4\text{CO} - \text{CH}_2$), 475 [$\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_2\text{N}(\text{Ph})\text{PPh}_2^+$], 436 ($M^+ - 4\text{CO} - \text{CH}_2 - \text{Ph}$), 290 ($\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_2\text{NPh}^+$), 276 (Ph_2PNPh^+), 262 (PPh_3^+), 199 (Ph_2PN^+), 185 (Ph_2P^+), 183 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$), 108 (PhP^+), 77 (Ph^+), 52 (Cr^+).

$\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{CrNO}_4\text{P}_2$ (639.6) Ber. C 65.73 H 4.26 Cr 8.13 N 2.19
Gef. C 65.39 H 4.30 Cr 7.90 N 1.93
Molmasse 645 (osmometr. in CH_2Cl_2)

In der Mutterlauge wird **6b** ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Tetracarbonyl{[(diphenylphosphino)amino]methylendiphenylphosphoran-C- α ,P- ω }chrom(0) (**4d**): Die Lösung von 0.318 g (1.12 mmol) **1** und 0.511 g (1.12 mmol) **3c** in 40 ml Toluol wird 48 h bei 45°C gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Petrolether gewaschen (2×10 ml) und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.188 g (30%), Schmp. 163°C (Zers.). – IR (Nujol): 3278 s, 1990 st, 1880 sst (br), 1785 sst, 1438 m, 1262 s, 935 s, 838 m, 780 s, 755 s, 745 m, 722 s, 705 m, 695 m, 682 m, 662 m, 545 s, 520 s, 500 m cm^{-1} . – MS (70 eV, 350°C): $m/e = 535$ ($M^+ - \text{CO}$), 507 ($M^+ - 2\text{CO}$), 479 ($M^+ - 3\text{CO}$), 451 ($M^+ - 4\text{CO}$), 399 ($\text{CH}_3\text{Ph}_2\text{P}=\text{NPPh}_2^+$), 385 [$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}^+$], 262 (Ph_3P^+), 200 (Ph_2PNH^+), 185 (Ph_2P^+), 183 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$), 122 (PhPN^+), 108 (PhP^+), 78 (C_6H_6^+), 77 (Ph^+), 52 (Cr^+).

$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{CrNO}_4\text{P}_2$ (563.5) Ber. C 61.82 H 4.11 Cr 9.22 N 2.49
Gef. C 61.58 H 4.12 Cr 8.70 N 2.20
Molmasse 548 (osmometr. in CH_2Cl_2)

Tetracarbonyl[(methylimino)bis(diphenylphosphan)]chrom(0) (**6a**)

a) Die Lösung von 0.285 g (0.82 mmol) **5** und 0.327 g (0.82 mmol) **3a** in 40 ml Toluol wird 18 h gerührt. Es wird abgesaugt und das rote Filtrat zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Petrolether ein gelber Feststoff gefällt. Nach Absaugen und Trocknen i. Vak. Ausb. 0.240 g (52%), Schmp. 195°C (Zers.). – IR (Nujol): 2013 st, 1912 sst, 1888 sst, 1870 sst, 1100 m, 830 m, 810 s, 750 m, 700 m, 680 m, 648 st, 515 m cm^{-1} . – MS (70 eV, 125°C): $m/e = 563$ (M^+), 507 ($M^+ - 2\text{CO}$), 479 ($M^+ - 3\text{CO}$), 451 ($M^+ - 4\text{CO}$), 399 [$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NMe}^+$], 384 [$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^+$], 262 (PPh_3^+), 238 [$\text{Cr}(\text{PPh}_2\text{H})^+$], 214 (Ph_2PNMe^+), 201 ($\text{Ph}_2\text{PNH}_2^+$), 183 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$), 108 (PhP^+), 78 (C_6H_6^+), 52 (Cr^+).

$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{CrNO}_4\text{P}_2$ (563.5) Ber. C 61.82 H 4.11 Cr 9.23 N 2.49
Gef. C 61.22 H 4.18 Cr 9.37 N 2.18
Molmasse 588 (osmometr. in CH_2Cl_2)

b) Die Lösung von 0.181 g (0.71 mmol) $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_4$ und 0.282 g (0.71 mmol) **3a** in 50 ml Cyclohexan wird 30 h bei 55°C gerührt. Im Vak. werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der gelbe Rückstand aus CH_2Cl_2 /Petrolether umgefällt, wobei 0.302 g (76%) **6a** gewonnen werden.

Tetracarbonyl[(phenylimino)bis(diphenylphosphan)]chrom(0) (**6b**)

a) Die Lösung von 0.439 g (1.26 mmol) **5** und 0.582 g (1.26 mmol) **3b** in 50 ml Toluol wird 22 h bei 45°C gerührt. Hiernach wird abgefrittet und das orangefarbene Filtrat i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Der orangefarbene Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Petrolether ein hellgelber Niederschlag ausgefällt. Nach Absaugen, Waschen (2×10 ml Petrolether) und Trocknen Ausb. 0.529 g (67%), Schmp. 205°C (Zers.). – IR (Nujol): 1988 st, 1882 Sch, 1863 sst, 1836 sst, 1208 m, 920 s, 882 s, 746 m, 725 s, 698 m, 688 m, 655 m, 605 s, 540 s, 530 s, 502 s, 492 s cm^{-1} . – MS (70 eV, 100°C): $m/e = 625$ (M^+), 541 ($M^+ - 3\text{CO}$), 513 ($M^+ - 4\text{CO}$), 461

$[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}]^+$, 384 $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^+]$, 277 $(\text{Ph}_3\text{PNH}^+)$, 263 (Ph_3PH^+) , 262 (Ph_3P^+) , 199 (Ph_2PN^+) , 109 (PhPH^+) , 77 (Ph^+) , 52 (Cr^+) .

$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{CrNO}_4\text{P}_2$ (625.5) Ber. C 65.29 H 4.03 Cr 8.31 N 2.24
Gef. C 65.18 H 4.04 Cr 7.82 N 1.93
Molmasse 586 (osmometr. in CH_2Cl_2)

b) Die Lösung von 0.115 g (0.45 mmol) $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_4$ und 0.207 g (0.45 mmol) **3b** in 50 ml Cyclohexan wird 30 h bei 55 °C gerührt. Hierauf wird die gelbe Suspension auf ca. 5 ml eingengt und die Fällung von **6b** durch Zutropfen von Petrolether vervollständigt. Ausb. 0.210 g (75%).

Trimethylloxosulfonium-[tetracarbonyl]bis(diphenylphosphino)imino]methylen-diphenylphosphoran-C- α ,P- ω }-chromat (7 · DMSO): Die Lösung von 2.330 g (6.05 mmol) **5** und 1.880 g (5.40 mmol) **3d** in 150 ml Toluol wird 24 h bei 45 °C gerührt. Der gelbgrüne Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen (2 × 10 ml Petrolether) und i. Vak. getrocknet: 2.11 g (60%) 7 · DMSO. Zur Reinigung werden 2.336 g (3.56 mmol) davon in 40 ml THF gelöst und mit 0.6 ml einer 54proz. etherischen HBF_4 -Lösung umgesetzt. Nach der spontan erfolgenden Reaktion wird von 1.238 g $(\text{Me}_3\text{SO})^+\text{BF}_4^-$ [$\nu(\text{S}=\text{O}) = 1237$ st, $\nu(\text{BF}_4) = 1050$ (sst) cm^{-1} (Nujol)] abgesaugt und das hellgelbe Filtrat zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Petrolether hellgelbes **4d** gefällt. Absaugen, Waschen (2 × 10 ml Petrolether) und Trocknen liefern 1.062 g (53%) analysenreines **4d**.

0.262 g (0.47 mmol) **4d** werden zur Lösung von 0.060 g (0.65 mmol) $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ in 10 ml THF bei 20 °C gegeben, wobei sich die Lösung sofort gelbgrün verfärbt. Nach 5 min werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, der gelbgrüne Rückstand wird mit 20 ml Ether versetzt und 16 h gerührt (20 °C). Es wird von gelbgrünem solvatfreiem **7** abgesaugt. Nach dem Waschen (2 × 5 ml Ether) und Trocknen erhält man 0.215 g **7** (71%, bezogen auf **4d**). Schmp. ab 110 °C (Zers.). – IR (Nujol): 1962 st, 1842 sst, 1822 sst, 1781 sst, 1255 s, 1232 m, 1115 m, 835 m, 700 m, 692 m, 670 m, 552 m, 525 m, 505 cm^{-1} .

$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{CrNO}_3\text{P}_2\text{S}$ (655.7) Ber. C 58.62 H 4.77 Cr 7.93 N 2.14
Gef. C 57.96 H 4.83 Cr 7.95 N 1.91

Methyltriphenylphosphonium-[tetracarbonyl]bis(diphenylphosphino)imino]methylen-diphenylphosphoran-C- α ,P- ω }-chromat (**8**): Analog werden aus 0.155 g (0.28 mmol) **4d** und 0.091 g (0.33 mol) Ph_3PCH_2 0.151 g (66%) gelbes **8** vom Schmp. ab 150 °C (Zers.) isoliert. – IR (Nujol): 1968 st, 1850 sst (br), 1778 sst, 1438 m, 1232 m, 1115 m, 898 s, 835 m, 745 m, 725 s, 690 st, 658 m, 550 m, 510 m (br) cm^{-1} .

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{CrNO}_4\text{P}_3$ (839.8) Ber. C 68.65 H 4.80 Cr 6.19 N 1.67
Gef. C 69.00 H 4.83 Cr 5.85 N 1.74

(Dimethylamino)dimethylloxosulfonium-[tetracarbonyl]bis(diphenylphosphino)imino]methylen-diphenylphosphoran-C- α ,P- ω }-chromat (**9**): 0.209 g (0.37 mmol) **4d** werden bei 20 °C zu einer Lösung von 0.063 g (0.52 mmol) $\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ in 10 ml THF gegeben. Nach Aufarbeitung, analog zu der von **7**, Ausb. 0.177 g (70%), Schmp. ab 120 °C (Zers.). – IR (Nujol): 1968 st, 1845 sst (br), 1775 sst, 1232 m, 1112 m, 1065 m (br), 832 m, 750 m, 722 m, 690 m, 668 m, 660 m, 552 m, 538 m, 505 cm^{-1} .

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{CrN}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{S}$ (684.7) Ber. C 57.89 H 5.01 Cr 7.59 N 4.09
Gef. C 57.49 H 5.20 Cr 7.20 N 3.80

Umsetzung von 7 · DMSO mit CH_3I : Die Lösung von 0.433 g (0.66 mmol) 7 · DMSO und 5 ml CH_3I in 40 ml Toluol wird 24 h bei 45 °C gerührt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Von Ungelöstem (0.200 g) wird abgesaugt und das gelbe Filtrat i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus dem Rückstand werden durch fraktioniertes Fällen aus CH_2Cl_2 /Petrolether 0.095 g (25%) **4a** isoliert.

Tetracarbonyl[iminobis(diphenylphosphan)]chrom(0) (**6d**): Die Lösung von 0.493 g (1.28 mmol) **3d** und 0.328 g (1.28 mmol) $(C_7H_8)Cr(CO)_4$ in Cyclohexan wird 16 h bei 20 °C gerührt. Hierauf wird das Rühren 12 h bei 45 °C fortgesetzt. Durch Abfristen, Waschen (1 × 3 ml Pentan) und Trocknen werden 0.555 g (79%) **6d** erhalten, dessen Identität mit der unter Lit.^{6f)} beschriebenen Verbindung analytisch und IR- sowie ³¹P-NMR-spektroskopisch gesichert ist.

- 1) III. Mitteil.: L. Weber und D. Wewers, Chem. Ber. **117**, 1103 (1984).
- 2) 2a) L. Weber, R. Boese und W. Meyer, Angew. Chem. **94**, 938 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 926 (1982). – 2b) L. Weber, D. Wewers, W. Meyer und R. Boese, Chem. Ber. **117**, 732 (1984).
- 3) 3a) K. Issleib und H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. **312**, 456 (1970). – 3b) K. Issleib, H. P. Abicht und H. Winkelmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **388**, 89 (1972). – 3c) A. Camus, N. Marsich, G. Nardin und L. Randaccio, J. Organomet. Chem. **60**, C39 (1973). – 3d) H. Schmidbaur und J. R. Mandl, Angew. Chem. **89**, 679 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 640 (1977). – 3e) J.-M. Bassett, J. R. Mandl und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **113**, 1145 (1980). – 3f) H. Schmidbaur, J. R. Mandl, J.-M. Bassett, G. Blaschke und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. **114**, 4333 (1981). – 3g) J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, F. A. Vollenbrock, P. T. Beurskens und J. M. M. Smits, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 1162. – 3h) J. W. A. van der Velden, F. A. Vollenbrock, J. J. Bour, P. T. Beurskens, J. M. M. Smits und W. P. Bosman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **100**, 148 (1981). – 3i) C. E. Briant, K. P. Hall und D. M. P. Mingos, J. Organomet. Chem. **229**, C 5 (1982). – 3j) H. H. Karsch, Angew. Chem. **94**, 923 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 921 (1982). – 3k) H. Schmidbaur, S. Schnatterer, K. C. Dash und A. A. M. Aly, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 62 (1983). – 3l) B. L. Shaw und S. Al-Jibori, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 286. – 3m) J. Browning, G. W. Buschell und K. R. Dixon, J. Organomet. Chem. **198**, C 11 (1980).
- 4) 4a) H. Schmidbaur und U. Deschler, Chem. Ber. **116**, 1386 (1983). – 4b) H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrla, Angew. Chem. **93**, 598 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 568 (1981).
- 5) 5a) H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, Chem. Ber. **110**, 3517 (1977). – 5b) H. Schmidbaur, O. Gasser, T. E. Fraser und E. A. V. Ebsworth, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 334. – 5c) C. Krüger, J. C. Sekutowski, R. Goddard, H. J. Füller, O. Gasser und H. Schmidbaur, Isr. J. Chem. **15**, 149 (1976/77).
- 6) 6a) G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie und D. S. Payne, J. Chem. Soc. **1964**, 1543. – 6b) D. S. Payne und A. P. Walker, J. Chem. Soc. C **1966**, 498. – 6c) H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 225 (1967). – 6d) R. J. Haines und A. L. Du Preez, Inorg. Chem. **11**, 330 (1972). – 6e) J. A. A. Mokuoglu, D. S. Payne und J. C. Speakman, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1443. – 6f) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 310 (1973). – 6g) J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek und G. Thiele, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1271 (1977). – 6h) P. W. Lednor, W. Beck, H. G. Fick und H. Zippel, Chem. Ber. **111**, 615 (1978). – 6i) W. Seidel und M. Alexiev, Z. Anorg. Allg. Chem. **438**, 68 (1978). – 6j) H. Schmidbaur, F. E. Wagner und A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. **112**, 496 (1979). – 6k) J. Ellermann, E. F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer und G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 45 (1980). – 6l) U. Schubert, D. Neugebauer und A. A. M. Aly, Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 217 (1980). – 6m) J. Ellermann und L. Mader, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 307 (1980). – 6n) N. Kuhn und M. Winter, J. Organomet. Chem. **229**, C 33 (1982).
- 7) H. Schmidbaur, S. Lauteschläger und B. Milewski-Mahrla, J. Organomet. Chem. **254**, 59 (1983).
- 8) 8a) H. Schmidbaur und H. J. Füller, Angew. Chem. **88**, 541 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 501 (1976); Chem. Ber. **110**, 3528 (1977). – 8b) H. Schmidbaur, W. Scharf und H.-J. Füller, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 858 (1977). – 8c) H. Schmidbaur, H.-J. Füller, V. Bejenke, A. Franck und G. Hutner, Chem. Ber. **110**, 3556 (1977). – 8d) H. Schmidbaur, G. Blaschke, H.-J. Füller und H. P. Scherm, J. Organomet. Chem. **160**, 41 (1978).
- 9) L. Weber, J. Organomet. Chem. **105**, C 9 (1976).
- 10) L. Weber, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 780 (1976).
- 11) J. J. Eisch und R. B. King, Organomet. Synth. **1**, 122 (1965).