

*Journal of Organometallic Chemistry*, 110 (1976) C9—C11  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

DICARBONYL- $\eta'$ - $\alpha$ -BENZILIDINTRIMETHYLPHOSPHORAN- $\eta$ -BENZOL-  
 CHROM-TETRACHLOROBORAT. EIN WEG VOM KATIONISCHEN  
 CARBINKOMPLEX ZUM KATIONISCHEN YLID

FRITZ R. KREISSL\* und PETER STÜCKLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München (Deutschland)  
 (Eingegangen den 4. Februar 1976)

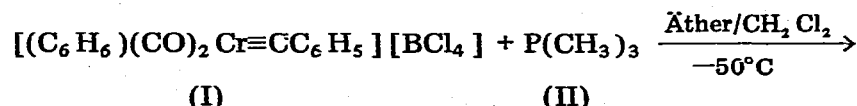
Summary

The addition of trimethylphosphine to the carbyne carbon atom of dicarbonyl- $\eta$ -benzenephenylcarbynechromium tetrachloroborate leads to a cationic metal-substituted ylid.

Nach der erfolgreichen Addition von Trimethylphosphan an Pentacarbonylcarben- [1,2] und *trans*-Bromotetracarbonylcarbin-Metallkomplexe [3] war die Frage nach dem Reaktionsverhalten von kationischen Carbinkomplexen gegenüber Trimethylphosphan zu klären.

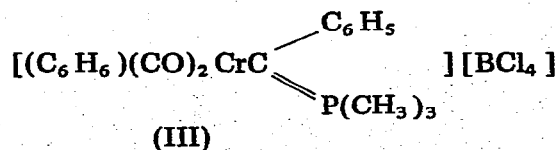
Präparative Ergebnisse und Diskussion

Dicarbonyl- $\eta$ -benzolphenylcarbinchrom-tetrachloroborat [4] reagiert mit Trimethylphosphan bei tiefen Temperaturen zu einem ylidartigen, grünen, ionischen Metallkomplex III.



(I)

(II)



III löst sich gut in Methylenechlorid oder Aceton, nicht hingegen in Hexan und Äther. Bei Raumtemperatur tritt in Substanz oder in Lösung rasch Zersetzung ein. In gleicher Weise wie I setzen sich auch Dicarbonyl- $\eta$ -mesitylen- und Dicarbonyl- $\eta$ -xylophenyl-carbinchrom-tetrachloroborat zu 1:1-Addukten um [5].

Im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (Jeol C-60 HL) finden sich in Aceton- $d_6$  drei Signale im Intensitätsverhältnis 5:6:9, welche den Phenyl-, den  $\eta$ -Benzol- und den *P*-Methylprotonen zuzuordnen sind. [ $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  7.78 und 7.00 ppm,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$  6.43 ppm,  $\delta(\text{PCH}_3)$  2.25 ppm relat. Aceton- $d_6$  2.1 ppm]. Das Signal der *P*-Methylgruppen wird mit einer für ein vierfach gebundenes Phosphoratom positiver Aufladung charakteristischen Kopplung ( $^2J(\text{PCH})$  13.5 Hz) in ein Dublett aufgespalten [6,7].

Die Addition von II an den Carbinkohlenstoff in I bewirkt eine deutliche Verschiebung von dessen  $^{13}\text{C-NMR-Signal}$  nach höheren Feldstärken, wie sie bereits bei der Addition von II an *trans*-Bromotetracarboxylphenylcarbinchrom beobachtet wurde [3] (Tabelle 1). Zusätzlich erfährt dieses Signal durch Kopplung mit dem Phosphor eine Aufspaltung in ein Dublett. Die Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome, der Phenylgruppe und des  $\eta$ -Benzolringes ändern sich weniger stark und erscheinen teilweise infolge einer Wechselwirkung mit dem  $^{31}\text{P-Kern}$  als Dubletts. Eine sehr wichtige Information für die Struktur von III liefern die Chemische Verschiebung und die Phosphor-Methylkohlenstoff-Kopplungskonstante der *P*-Methylgruppen ( $J$  53.7 Hz), welche eindeutig die Vierbindigkeit und die positive Aufladung des Phosphoratoms beweisen [8].

TABELLE 1

$^{13}\text{C-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON I UND III IN ACETON-}d_6$  (Chem. Verschiebungen relat. Aceton- $d_6$  206.5 ppm, Bruker Multikern Spektrometer HFX-90)

Verbindung	Cr—C	CO	C <sub>1</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	C <sub>O,m,p</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	PCH <sub>3</sub>
I	349.11	224.94	146.83	135.07 132.80 129.68	111.12	
III	307.32 (7.3) <sup>a</sup>	249.33 (4.9) <sup>c</sup>	162.65 (7.3) <sup>b</sup>	127.42 125.91 122.30 (7.3) <sup>c</sup>	110.59	11.55 (53.7) <sup>c</sup>

<sup>a</sup>  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ , <sup>b</sup>  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ , <sup>c</sup>  $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ .

## Experimentelles

Alle Reaktionen müssen unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) und in  $\text{N}_2$ -gesättigten, getrockneten ( $\text{Na}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) Lösungsmitteln durchgeführt werden. In einem 100 ml Rundkolben mit Stickstoffansatz, Tropfrichter und Magnetprüher wird bei  $-50^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0.2 g (2.6 mmol) Trimethylphosphan in 5 ml Äther langsam zu einer Lösung von 0.86 g (2 mmol) Dicarboxyl- $\eta$ -benzolphenylcarbinchrom-tetrachloroborat in 20 ml Äther und 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Die Farbe der Reaktionsmischung schlägt rasch von gelb nach grün um, und ein Niederschlag scheidet sich aus. Man rührt noch 3 Std. bei  $-50^\circ\text{C}$ , dekantiert und wäscht den Niederschlag 3 mal mit 50 ml Pentan. Das grüne Produkt wird zuletzt 15 Std. bei  $-50^\circ\text{C}$  im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca. 0.87 g (86 % bez. auf I). (Gef.: C, 42.87; H, 4.16; Cr, 10.49.  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BCl}_4\text{O}_2\text{PCr}$  ber.: C, 42.90; H, 4.00; Cr, 10.32; Mol.-Gew. 503.4).

## Dank

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E.O. Fischer sei für die Überlassung wertvoller Institutsmittel und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Bereitstellung des  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzgerätes herzlich gedankt.

## Literatur

- 1 F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.* 84 (1972) 679; *Angew. Chem. Int. Edit.*, 11 (1972) 643.
- 2 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1262.
- 3 F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 305.
- 4 E.O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 5 F.R. Kreissl und P. Stückler, unveröffentl. Ergebnisse.
- 6 C.E. Griffin und M. Gordon, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 414.
- 7 H. Dreeskamp, H. Elser und C. Schumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70 (1969) 751.
- 8 F.J. Weigert und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4940.