

Reaktive E=C (*p-p*) π -Systeme

XV *. Synthese und Molekülstruktur des Pentacarbonylchrom-Komplexes von 2-(Pentafluorethyl)- 3-fluor-3-(trifluormethyl)-2-phosphabicyclo[2.2.1]hept-5-en

Joseph Grobe*, Jürgen Szameitat und Manfred Möller

Anorganisch-Chemisches Institut des Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Str. 8, D-4400 Münster (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. September 1987)

Abstract

Thermolysis of $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ yields only one of the two possible isomers of the phosphalkene $\text{F}_5\text{C}_2\text{P}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3$ (**1**) and the [2 + 4] cycloaddition of **1** to cyclopentadiene again leads to only one isomeric species (**2**) [2]. To elucidate the structures of **1** and **2** the crystalline complex $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_9\text{P})$ (**3**) of the bicyclic phosphane **2** has been prepared by the reaction of **2** with $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$. An X-ray diffraction study of the structure (space group $P\bar{1}$; a 8.024(6), b 9.084(6), c 14.190(1) Å; α 73.62(3), β 71.20(3), γ 71.76(4)°; $Z = 2$) reveals that the substituents F(1) and $\text{Cr}(\text{CO})_5$ in **3** occupy *anti* positions on the PC(6) bond, thus confirming *exo*-isomer structure for the cycloadduct **2** and, if a concerted mechanism for the [2 + 4] cycloaddition is assumed, *Z* configuration for **1**. These results are in accord with structural conclusions on the basis of ^{19}F NMR data.

Zusammenfassung

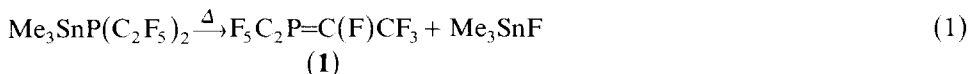
Die Thermolyse von $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ liefert nur eines der beiden möglichen Isomeren des Phosphaalkens $\text{F}_5\text{C}_2\text{P}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3$ (**1**), und die [2 + 4]-Cycloaddition von **1** an Cyclopentadien führt gleichfalls nur zu einer isomeren Spezies (**2**) [2]. Zur Aufklärung der Strukturen von **1** und **2** wurde der kristalline Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_9\text{P})$ (**3**) des bicyclischen Phosphans **2** durch Umsetzung von **2** mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ dargestellt. Die Röntgenanalyse der Struktur (Raumgruppe $P\bar{1}$; a 8.024(6), b 9.084(6), c 14.190(1) Å; α 73.62(3), β 71.20(3), γ 71.76(4)°; $Z = 2$) zeigt, dass die Substituenten F(1) und $\text{Cr}(\text{CO})_5$ in **3** *anti*-Positionen an der PC(6)-Bindung

* XIV. Mitteilung s. Ref. 1.

einnehmen, und beweist so für das Cycloaddukt **2** die Struktur des *exo*-Isomeren und – einen konzertierten Mechanismus für die [2 + 4]-Cycloaddition vorausgesetzt – für **1** die *Z*-Konfiguration. Diese Ergebnisse stimmen mit Strukturfolgerungen auf der Basis der ^{19}F -NMR-Daten überein.

Einleitung

Bei der Darstellung von Perfluor-3-phosphapent-2-en $\text{F}_5\text{C}_2\text{P}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3$ (**1**) durch Gasphasenthermolyse (10^{-3} Torr) des Bis(pentafluorethyl)trimethylstannylphosphans gemäss Gl. 1 entsteht – wie kürzlich mitgeteilt [2] – nur eines der beiden möglichen Isomeren.



Die ^{19}F -NMR-Parameter des Fluorsubstituenten am Methylenkohlenstoffatom ($\delta(\text{F})$ – 45.7 ppm, $^2J(\text{PF})$ 151.0 Hz) lassen im Vergleich mit den Daten des Phosphaalkens $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ [3] auf das *Z*-Isomere schliessen. Mit dieser Folgerung sind auch die Fluorresonanzdaten der aus **1** und elektronenreichen Dienen leicht zugänglichen [2 + 4]-Cycloaddukte vereinbar. Die eindeutige Klärung der strukturellen Verhältnisse an der PC-Doppelbindung von **1** wird allerdings nur mit Hilfe einer Röntgenbeugungsuntersuchung an einem stabilen, in Einkristallen zugänglichen Derivat möglich sein. Dafür kommen prinzipiell die bei Raumtemperatur stabilen Cycloaddukte in Betracht; da sie jedoch in Form farbloser Öle anfallen, sind die von ihnen abgeleiteten kristallinen Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ für eine solche Analyse besser geeignet. Wir berichten hier über die Synthese des Pentacarbonylchromderivates **3** des 2-Pentafluorethyl-3-fluor-3-(trifluormethyl)-2-phosphabicyclo-[2.2.1]-hept-5-ens und die Ergebnisse seiner Röntgenbeugungsanalyse.

Darstellung und Charakterisierung des Chromkomplexes **3**

Als Ligand wird das Cycloaddukt **2** ausgewählt, das auf den früher beschriebenen Wegen [2] durch [2 + 4]-Cycloaddition von **1** an Cyclopentadien in guter Ausbeute zugänglich ist. Die Koordination des cyclischen Phosphans an $\text{Cr}(\text{CO})_5$ erfolgt nach dem "Indirekten photochemischen Verfahren" [4] durch Umsetzung von **2** mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$. Für die Beugungsuntersuchung geeignete Kristalle erhält man durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Pentanlösung auf 0°C . Die neue Verbindung **3** wird zunächst analytisch und spektroskopisch charakterisiert. Tab. 1 fasst die spektroskopischen Daten zusammen.

Besondere Bedeutung für die Diskussion der geometrischen Verhältnisse kommt der Grösse der $^2J(\text{PF})$ -Kopplung der dem Phosphoratom benachbarten $\text{CF}(\text{CF}_3)$ -Gruppe zu. Aus dem in Fig. 1a wiedergegebenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** ergibt sich für $^2J(\text{PF})$ der recht kleine Wert von 21.0 Hz, der für *anti*-Positionen von F-Atom und P-Elektronenpaar an der PC-Bindung spricht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des freien Liganden **2** in Fig. 1b lässt die Bestimmung der entsprechenden $^2J(\text{PF})$ -Kopplung leider nicht zu; allerdings sind Werte um 200 Hz, wie sie bei *syn*-Stellung von F-Atom und freiem Elektronenpaar erwartet werden, auszuschliessen. Für die

Tabelle 1

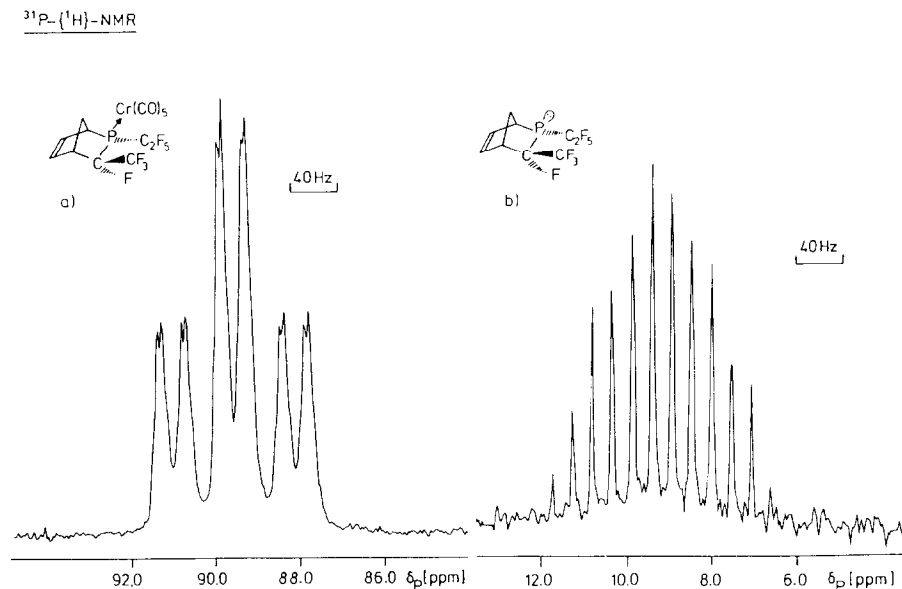
Spektroskopische Charakterisierung von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_9\text{P})$ (**3**)^a

¹ H-NMR:	$\delta(\text{CH}=\text{})$ 6.2 (m, br, 1H), $\delta(\text{CH}=\text{})$ 5.8 (m, br, 1H), $\delta(\text{CH})$ 3.3 (m, br, 2H), $\delta(\text{CH}_2)$ 1.7 (m, br, 2H).
¹⁹ F-NMR:	$\delta(\text{CF}_3)$ -70.6 (d), ³ J(FF) 7.0; $\delta(\text{CF}_3[\text{C}_2\text{F}_5])$ -75.5 (d), ³ J(PF) 11.0; $\delta(\text{CF}_2)$ -102.2 (dd), ² J(PF) 53.0, ⁴ J(FF) 27.0; $\delta(\text{CF})$ -166.1 (br).
³¹ P{ ¹ H}-NMR:	$\delta(\text{P})$ 89.8 (dtq), ² J(PF) 21.0, ³ J(PF[C ₂ F ₅]) 4.0.
IR:	$\nu(\text{CO})$ 2070 (m, A ₁ ²), 2005 (m, B ₁), 1973 (s, A ₁ ¹), 1960 (vs, E).
MS:	508 (M ⁺ , 7%), 480 (M ⁺ - CO, 1%), 452 (M ⁺ - 2CO, 1%), 424 (M ⁺ - 3CO, 3%), 396 (M ⁺ - 4CO, 19%), 368 (M ⁺ - 5CO, 100%), 349 (M ⁺ - 5CO - F, 1%), 316 (L ⁺ , 18%), 297 (L ⁺ - F, 20%), 197 (L ⁺ - C ₂ F ₅ , 14%), 165 (L ⁺ - PC ₂ F ₅ - H, 33%), 127 (C ₇ H ₅ F ₂ ⁺ , 24%), 69 (CF ₃ ⁺ , 12%), 66 (C ₅ H ₆ ⁺ , 28%).

^a {CF₃[C₂F₅]} gibt die CF₃-Gruppe des C₂F₅-Substituenten an. Lösungsmittel: C₆D₆; δ (ppm), *J* (Hz), $\delta(\text{H})$ relativ zu TMS, $\delta(\text{F})$ zu CCl₃F, $\delta(\text{P})$ zu 85%iger H₃PO₄; d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, br = breit, m = Multipllett. IR: Lösungsspektren in Cyclohexan; m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark. MS (70 eV, 20 °C): L = Ligand C₉H₆F₉P.

Cycloaddukte der Phosphaalkene F₃CP=CF₂ [5] und RP=CF₂ (R = Me, Et) [6] ergeben sich zwischen den Kopplungskonstanten ²J(PF) der *syn*- und *anti*-ständigen F-Atome Unterschiede, die grösser sind als die ²J(PF)-Werte von **2** und **3**. Auch dieser Befund spricht für die *anti*-Stellung von F-Atom und freiem Elektronenpaar in **2** und legt damit die *Z*-Konfiguration für das Phosphaalken **1** nahe.

Das Massenspektrum von **3** zeigt das für Carbonylkomplexe charakteristische Zerfallsmuster sukzessiver CO-Eliminierung. Daneben beobachtet man auch den Molekülpeak L⁺ (316, 18) des freien Liganden, der vermutlich durch thermische Spaltung aus **3** entsteht und zu den angegebenen Fragmentionen führt.

Fig. 1. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **3** (a) und des Liganden **2** (b).

Das IR-Spektrum von **3** im CO-Valenzbereich entspricht in Bandenzahl, Frequenzbereich und Intensitäten denen anderer $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Verbindungen mit sperrigen Phosphanen [7]. Abweichungen von der idealen C_{4v} -Symmetrie des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments werden durch das Auftreten der an sich verbotenen B_1 -Schwingung und die Aufspaltung der E-Bande angezeigt.

Röntgenbeugungsuntersuchung von **3**

In der Kristallstruktur von **3** liegen $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_9\text{P})$ -Moleküle vor (Fig. 2). Ein Stereobild der Verbindung ist in Fig. 3 wiedergegeben; die Packung der Moleküle im Kristall geht aus Fig. 4 hervor. In Tab. 2 sind die wichtigsten Strukturparameter (Gitterkonstanten, Abstände und Winkel) zusammengefasst, während Tab. 3 die Lageparameter der Atome und die isotropen Temperaturfaktoren enthält.

Unter den isotropen Temperaturfaktoren fallen die hohen Werte für F(7), F(8) und F(9) auf, bei denen es sich um die in der $\text{CF}_3[\text{C}_2\text{F}_5]$ -Gruppe gebundenen Fluoratome handelt. Offenbar besitzt die Perfluorethylgruppe am Phosphor selbst in der kristallinen Phase noch eine relativ grosse Beweglichkeit.

Die Molekülstruktur (Fig. 3) beweist die aus den NMR-Daten als wahrscheinlich abgeleitete Anordnung der Substituenten an der PC(6)-Bindung; das Fluoratom

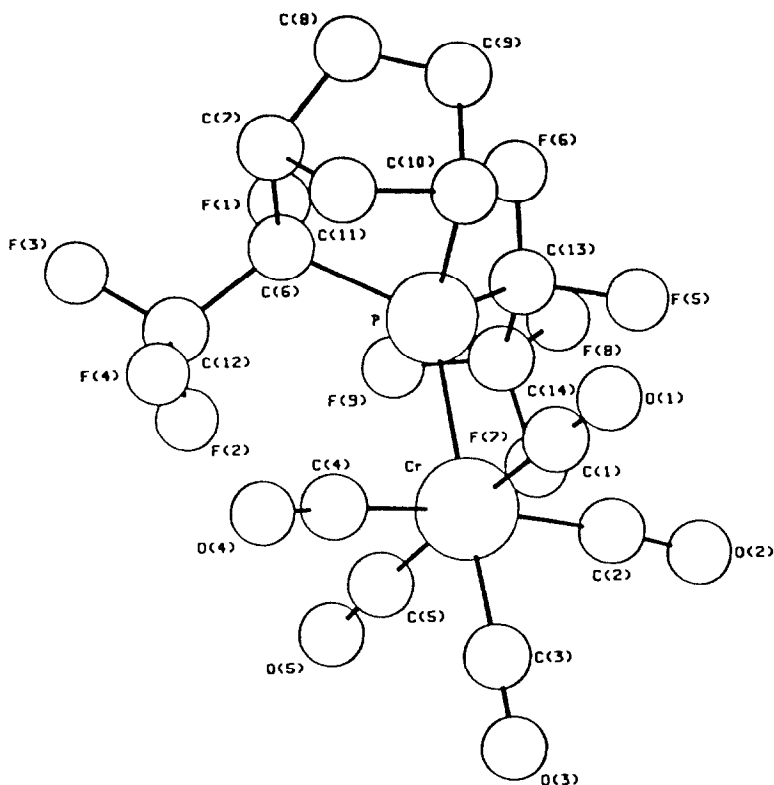


Fig. 2. Molekülstruktur von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_9\text{P})$ (**3**).

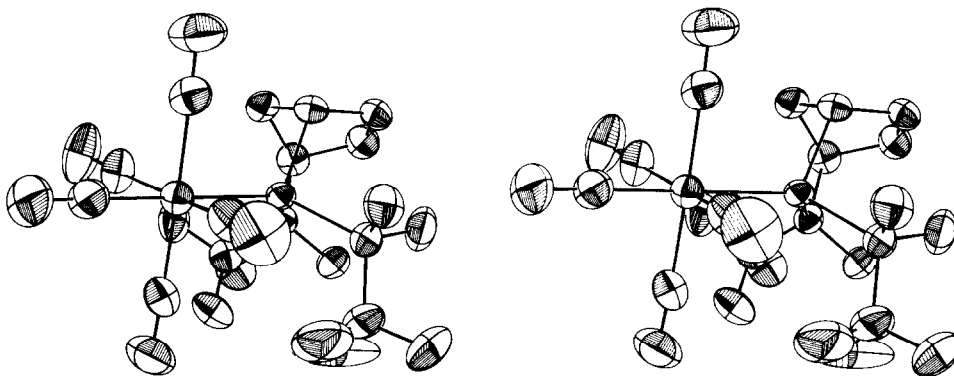


Fig. 3. Stereobild von 3.

F(1) und das P-koodinierte $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment sind antiständig zueinander angeordnet. F(1) befindet sich ebenso wie der P-gebundene C_2F_5 -Rest unterhalb des aus den C-Atomen C(6), C(7), C(8), C(9), C(10) und dem Phosphoratom gebildeten Sechsrings. Ordnet man der C_2F_5 -Gruppe gegenüber dem Komplexfragment die höhere Priorität zu, so sind die Moleküle im Kristallgitter als *exo*-Isomere zu beschreiben; die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit ist der Methylenbrücke des Bicyclus zugewandt. Da der freie Ligand selbst bei längerem Erhitzen auf 70°C keiner Isomerisierung unterliegt, ist davon auszugehen, dass bei der Umsetzung mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ (T 20°C) die Konfiguration erhalten bleibt, so dass die Anordnung der Substituenten C_2F_5 , F und CF_3 an der PC(6)-Bindung im Komplex 3 mit der im Liganden 2 identisch ist. Der freie Ligand liegt daher – wie in Formel A angegeben – als *exo*-Isomeres vor.

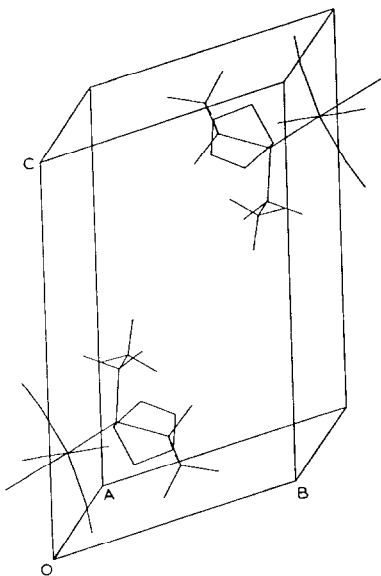
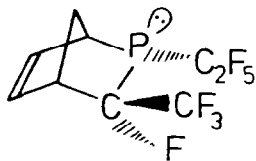


Fig. 4. Elementarzelle von 3.

Tabelle 2

Die Gitterkonstanten sowie ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (Grad) des Komplexes 3^aGitterkonstanten: *a* 8.024(6), *b* 9.084(6), *c* 14.190(1) Å; α 73.62(3), β 71.20(3), γ 71.76(4)°; *V* 910.7 Å³
Raumgruppe: *P* $\bar{1}$; Moleküle pro Zelle: *Z* = 2; ρ (ber.) 1.856 g cm⁻³

Cr–P	2.399(1)	C(1)–O(1)	1.145(6)	C(6)–F(1)	1.393(5)
Cr–C(1)	1.889(5)	C(2)–O(2)	1.133(6)	C(6)–C(7)	1.554(5)
Cr–C(2)	1.903(4)	C(3)–O(3)	1.143(5)	C(6)–C(12)	1.520(5)
Cr–C(3)	1.868(4)	C(4)–O(4)	1.127(6)	C(12)–F(2)	1.327(5)
Cr–C(4)	1.912(5)	C(5)–O(5)	1.144(6)	C(12)–F(3)	1.342(5)
Cr–C(5)	1.909(5)	P–C(6)	1.929(3)	C(12)–F(4)	1.334(6)
		P–C(10)	1.881(3)		
		P–C(13)	1.917(5)		
C(13)–C(14)	1.539(7)				
C(13)–F(5)	1.368(5)				
C(13)–F(6)	1.326(5)				
C(14)–F(7)	1.295(6)				
C(14)–F(8)	1.274(7)				
C(14)–F(9)	1.268(6)				
P–Cr–C(1)	89.3(1)	Cr–C(1)–O(1)	179.2(4)	F(1)–C(6)–C(7)	110.3(3)
P–Cr–C(2)	94.1(1)	Cr–C(2)–O(2)	173.9(5)	F(1)–C(6)–C(12)	103.4(4)
P–Cr–C(3)	178.8(1)	Cr–C(3)–O(3)	178.6(4)	C(7)–C(6)–C(12)	112.7(3)
P–Cr–C(4)	95.4(1)	Cr–C(4)–O(4)	172.2(5)	F(2)–C(12)–F(3)	106.5(4)
P–Cr–C(5)	92.7(1)	Cr–C(5)–O(5)	176.9(4)	F(2)–C(12)–F(4)	107.8(3)
C(1)–Cr–C(2)	87.7(2)	Cr–P–C(6)	126.9(1)	F(2)–C(12)–C(6)	113.0(3)
C(1)–Cr–C(3)	90.0(2)	Cr–P–C(10)	115.6(1)	F(3)–C(12)–F(4)	107.3(3)
C(1)–Cr–C(4)	87.9(2)	Cr–P–C(13)	114.9(1)	F(3)–C(12)–C(6)	110.4(3)
C(1)–Cr–C(5)	177.7(2)	C(6)–P–C(10)	88.9(1)	F(4)–C(12)–C(6)	111.4(4)
C(2)–Cr–C(3)	84.8(2)	C(6)–P–C(13)	102.4(2)	P–C(13)–F(5)	104.4(3)
C(2)–Cr–C(4)	169.4(2)	C(10)–P–C(13)	103.4(2)	P–C(13)–F(6)	114.5(3)
C(2)–Cr–C(5)	91.3(2)	P–C(6)–F(1)	111.2(2)	P–C(13)–C(14)	117.5(2)
C(3)–Cr–C(4)	85.6(2)	P–C(6)–C(7)	103.5(2)	F(5)–C(13)–F(6)	106.3(3)
C(3)–Cr–C(5)	87.9(2)	P–C(6)–C(12)	115.8(2)	F(5)–C(13)–C(14)	106.4(3)
C(4)–Cr–C(5)	92.9(2)			F(6)–C(13)–C(14)	106.8(4)

^a Standardabweichungen in Klammern.

(A)

Diese Formulierung für **2** wird gestützt durch die Kopplung zwischen dem C-Atom der Methylenbrücke und dem P-Atom [²*J*(PC) 21.0 Hz]. Kopplungskonstanten dieser Größenordnung sind charakteristisch für die in Formel A angegebene Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor [8–10].

Postuliert man für die [2 + 4]-Cycloaddition des Phosphaalkens F₅C₂P=C(F)CF₃ (**1**) an Cyclopentadien einen konzertierten Mechanismus [11], bei dem die Anord-

Tabelle 3

Lageparameter der Atome und isotrope Temperaturfaktoren^a

Atom	x	y	z	B (Å ²)
Cr	0.25884(8)	0.01803(7)	0.21852(4)	3.03(1)
P	0.0912(1)	0.2568(1)	0.28001(6)	2.54(2)
F(1)	0.1129(3)	0.5629(2)	0.2560(2)	4.02(5)
F(2)	0.3867(3)	0.4312(3)	0.1078(2)	5.03(7)
F(3)	0.2002(4)	0.6441(3)	0.0580(2)	5.53(8)
F(4)	0.1909(4)	0.4207(3)	0.0377(2)	5.14(7)
F(5)	0.0875(3)	0.1337(3)	0.4710(2)	4.69(6)
F(6)	0.0172(3)	0.3886(3)	0.4455(2)	4.98(6)
F(7)	0.4365(4)	0.1302(5)	0.3918(3)	9.3(1)
F(8)	0.3255(4)	0.2866(5)	0.4882(2)	10.9(1)
F(9)	0.3880(4)	0.3650(6)	0.3315(3)	12.6(1)
O(1)	-0.0875(5)	-0.0949(4)	0.2871(3)	6.7(1)
O(2)	0.3406(5)	-0.1762(5)	0.4177(3)	6.8(1)
O(3)	0.4698(5)	-0.2844(4)	0.1450(3)	6.4(1)
O(4)	0.1907(6)	0.1239(5)	0.0087(2)	7.2(1)
O(5)	0.6210(4)	0.1098(5)	0.1492(3)	6.4(1)
C(1)	0.0426(6)	-0.0515(5)	0.2617(3)	4.2(1)
C(2)	0.3069(6)	-0.0963(5)	0.3456(3)	4.2(1)
C(3)	0.3878(6)	-0.1703(5)	0.1734(3)	4.2(1)
C(4)	0.2155(7)	0.0954(5)	0.0864(3)	4.6(1)
C(5)	0.4827(6)	0.0797(5)	0.1753(3)	4.1(1)
C(6)	0.0786(5)	0.4709(4)	0.2040(3)	3.00(8)
C(7)	-0.1208(5)	0.5315(5)	0.1953(3)	3.57(9)
C(8)	-0.2371(5)	0.5703(5)	0.2969(3)	4.0(1)
C(9)	-0.2592(5)	0.4364(5)	0.3612(3)	3.69(9)
C(10)	-0.1628(4)	0.2986(4)	0.3073(3)	3.13(8)
C(11)	-0.1753(5)	0.3828(5)	0.1975(3)	3.55(9)
C(12)	0.2162(6)	0.4903(5)	0.1014(3)	3.8(1)
C(13)	0.1283(5)	0.2674(5)	0.4046(3)	3.56(9)
C(14)	0.3214(6)	0.2642(6)	0.4043(3)	5.0(1)
H(1A)	-0.125	0.611	0.147	5.0
H(2A)	-0.291	0.668	0.313	5.0
H(3A)	-0.332	0.445	0.438	5.0
H(4A)	-0.207	0.195	0.334	5.0
H(5A)	-0.291	0.418	0.188	5.0
H(6A)	-0.082	0.334	0.147	5.0

^a Die Lageparameter der H-Atome wurden nicht verfeinert, sondern entsprechend den C-Atomen, an die sie gebunden sind, variiert; die isotropen Temperaturparameter der H-Atome wurden auf 5.0 Å² festgelegt und gleichfalls nicht verfeinert.

nung der Substituenten des Dienophils im Cycloaddukt erhalten bleibt, so folgt aus der Molekülstruktur des Chromkomplexes **3** die Z-Konfiguration des Phosphaalkens **1**.

Die ermittelten Strukturparameter liefern auch Informationen über die gegenseitige Beeinflussung von Komplexfragment und Ligand. Die Koordinationssphäre des Chromatoms zeigt erhebliche Abweichungen von der ideal oktaedrischen Geometrie. Die zu L *cis*-ständigen CO-Liganden werden mit Ausnahme von C(1)O(1) von dem sperrigen Phosphan abgestossen, so dass die Winkel C(1)–Cr–C(5) und C(2)–Cr–C(4) kleiner als 180° sind. Die Abweichung fällt für den Winkel C(2)–Cr–C(4) mit 10.6° besonders gross aus, weil sich im Kristall die C₂F₅-Gruppe

am Phosphor und der C(2)O(2)-Ligand sowie die CF₃-Gruppe an C(6) und der C(4)O(4)-Ligand direkt gegenüberstehen. Besonders gross sind mit 173.9(5) bzw. 172.2(5)° auch die Abweichungen der Baugruppen Cr–C(2)–O(2) bzw. Cr–C(4)–O(4) von der Linearität.

Die Bindungslängen der CO-Liganden liegen zwischen 1.127(6) und 1.145(6) Å, wobei die kürzesten Abstände den sterisch besonders beanspruchten Gruppen C(2)O(2) und C(4)O(4) zukommen. Die Abstossungswechselwirkung mit den R_F-Substituenten wirkt sich also hauptsächlich auf die Winkel und die CrC-Abstände aus. Der Raumbedarf des bicyclischen Phosphanliganden **2** wird auch durch den im Vergleich mit anderen Cr(CO)₅L-Komplexen grossen CrP-Abstand von 2.399(1) Å angezeigt. Er ist zwar gegenüber der Summe der Kovalenzradien von Chrom und Phosphor (2.58 Å) deutlich verkürzt, aber ca. 0.1 Å länger als bei vergleichbaren, weniger sperrigen Phosphanliganden [12]. Überraschend ist, dass trotz des grossen CrP-Abstandes in **3** die Elektronendichte am Chromatom in etwa mit der des Komplexes Cr(CO)₅(C₇H₈F₅P) [*d*(CrP) 2.30 Å] übereinstimmt. Dies kommt zum Ausdruck in den sehr ähnlichen CO-Valenzfrequenzen der beiden Komplexe (Tab. 1 und Lit. [12]). Auf die Konsequenzen der Verzerrung der C_{4v}-Symmetrie des Cr(CO)₅-Fragmentes für das Erscheinungsbild des IR-Spektrums im CO-Valenzbereich wurde bereits hingewiesen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Aufarbeitungsoperationen erfolgen unter Luftausschluss im Hochvakuum (10⁻³ Torr) oder unter Inertgas in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln.

NMR-Spektren: Bruker WH 90, Lösungsmittel: Toluol-*d*₈, CDCl₃. Standards: ¹H, TMS; ¹⁹F, CCl₃F; ³¹P, 85%ige H₃PO₄. ¹H-NMR: 90.02 MHz, ¹⁹F-NMR: 84.66 MHz, ³¹P-NMR: 36.44 MHz. IR: Perkin-Elmer, Typ 683 in Cyclohexan als Lösungsmittel. C/H-Analysen: Perkin-Elmer, C, H, N-Analysator.

Die Darstellung des Phosphaalkens F₅C₂P=C(F)CF₃ (**1**) und seines Cyclopentadienadduktes C₉H₆F₉P (**2**) erfolgt nach kürzlich beschriebenen Verfahren [2]. Die Vorstufe Cr(CO)₅THF wird in Anlehnung an Literaturmethoden [4] gewonnen.

Darstellung des Chromkomplexes (CO)₅Cr(C₉H₆F₉P) (3)

220 mg (1.0 mmol) Cr(CO)₆ werden unter Lichtschutz in 250 ml trockenem und entgastem Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Man überführt diese Lösung in einen mit Stickstoff gespülten "Falling Film"-Photoreaktor mit Zwangsumlauführung (Firma Otto Fritz GmbH) und bestrahlt mit einer Labortauchlampe TQ 718 (Original Hanau Quarzlampen GmbH), bis 1 mmol CO abgespalten ist. Die dabei resultierende orangerote Lösung wird unter Stickstoff in einen Schlenk-Kolben gebracht, in den vorher 380 mg (1.2 mmol) des Liganden **2** einkondensiert wurden. Die Reaktionsmischung wird anschliessend bei leichtem Unterdruck und unter Lichtausschluss zwei Tage lang gerührt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man als Rohprodukt ein gelbliches Öl, das nach kurzer Zeit kristallisiert. Reste von Ligand und Hexacarbonylchrom werden bei Raumtemperatur durch Vakuumkondensation bzw. -sublimation innerhalb von etwa 4 h entfernt. Der kristalline Sublimationsrückstand wird in *n*-Pentan aufgenommen. Aus der bei

Raumtemperatur gesättigten Lösung fällt der Komplex **3** bei Abkühlung auf 0 °C in Form gut ausgebildeter hellgelber Kristalle aus.

Ausbeute: 120 mg (0.24 mmol, 24% d. Th.). C/H-Analyse: Gef.: C, 33.55; H, 1.31; C₁₄H₆F₉O₅PCr ber.: C, 33.09; H, 1.19%.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von 3

Die Röntgenbeugungsuntersuchung erfolgte an einem Einkristall (0.2 × 0.3 × 0.4 mm³) auf einem automatischen CAD-Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius bei Raumtemperatur mit durch Graphit monochromatisierter Mo-K_α Strahlung (λ 0.71069 Å) unter Verwendung eines Scintillationszählers und eines Pulshöhendiskriminators. **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ (Gitterparameter s. Tab. 2); die Elementarzelle enthält in zentrosymmetrischer Anordnung zwei Formeleinheiten des Komplexes; es liegen im Kristall also links- und rechtshändige Moleküle im Verhältnis 1/1 vor. Datenreduktion, Strukturbestimmung und -verfeinerung wurden mit Hilfe des SHELXS 86-Programms [13] und des SDP-Programmsystems [14] auf einem VAX 11/730-Rechner der Firma DEC durchgeführt. Eine Auswahl von Abstands- und Winkelparametern ist in Tab. 2 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514-Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52703 angefordert werden.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Minister für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen. Frau Rodewald gilt unser Dank für die Messung der Strukturdaten. J. Szameitat dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium.

Literatur

- 1 Mitteilung XIV: J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs und M. Dartmann, Chem. Ber., im Druck.
- 2 J. Grobe und J. Szameitat, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 974.
- 3 J. Grobe und D. Le Van, Angew. Chem., 96 (1984) 716; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 22 (1984) 710.
- 4 W. Strohmeier und F.J. Müller, Chem. Ber., 102 (1969) 3608.
- 5 J. Grobe und D. Le Van, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 467.
- 6 J. Szameitat, Dissertation Münster 1987.
- 7 J. Grobe, D. Le Van und J. Szameitat, J. Organomet. Chem., 289 (1985) 341.
- 8 R. Appel und C. Casser, Chem. Ber., 118 (1985) 3419.
- 9 Y.Y.C. Yeung Lam Ko und R. Carrié, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 1640.
- 10 J.J. Breen, S.I. Featherman, L.D. Quin und R.C. Stocks, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972) 657.
- 11 R. Appel, J. Menzel und F. Knoch, Chem. Ber., 118 (1985) 4068.
- 12 J. Grobe, D. Le Van, W. Meyring, B. Krebs und M. Dartmann, J. Organomet. Chem., 340 (1988) 143.
- 13 G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Hrsg.), Crystallographic Computing 3, Oxford University Press, 1985, S. 175 ff.
- 14 B.A. Frenz & Assoc., Inc., College Station, Texas 77840 und Enraf-Nonius, Delft Holland: SDP Version 3.0, 1986.