

Preliminary communication

REAKTIONEN VON YLIDEN MIT ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN

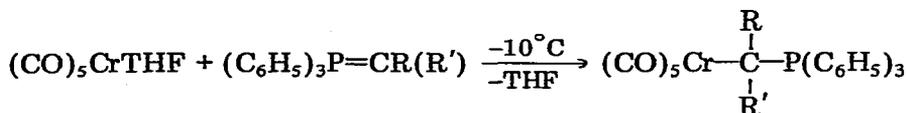
IV*. PENTACARBONYL-YLID-CHROM(0)-KOMPLEXE

L. KNOLL

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln, Greinstr. 6, 5000 Köln 41 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Januar 1978)

Pentacarbonyl-ylid-chrom(0)-Komplexe sind durch die Reaktion von Carben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexen mit tertiären Phosphenen zugänglich [2]. Diese Reaktion wurde vor allem mit Alkoxy-carben-, nicht jedoch mit den schwer zugänglichen Dialkylcarbenkomplexen durchgeführt. Derivate der nicht stabilisierten Carbenkomplexe entstehen dagegen bei der Umsetzung von salzfreiem Methylene-phosphoran bzw. seinen Derivaten mit $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$.



(I) R, R' = H

(II) R = H, R' = C₆H₅

(III) R, R' = CH₃

Neben den gewünschten Komplexen entstehen in wechselnden Mengen *trans*-(CO)₄CrL₂- und anionische Chrom-Carbonyl-Komplexe, deren Konstitution jedoch noch nicht aufgeklärt wurde. Analoge Umsetzungen mit weiteren Methylene-phosphoranderivaten (R = H, R' = CH₃, OCH₃, CN) werden durchgeführt.

Interessant sind die Ylidkomplexe als Ausgangspunkt zur Darstellung von auf anderem Wege nicht oder nur sehr schwer darstellbaren Carbenkomplexen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln (K/Na, LiAlH₄) in N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Pentacarbonyl-ylid-Komplexe des Chroms (I—III)

1.5 mMol (CO)₅CrTHF (dargestellt durch 10stünd. Bestrahlung von Cr(CO)₆

*III. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1

IR-SPEKTREN VON I—III IM CO-VALENZSCHWINGUNGSBEREICH (cm^{-1}), ACETON-LÖSUNG

$(\text{CO})_5\text{CrCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (I)	2042 _{sw} ^a , 1955 _{sw} , 1911 _{sst} , 1858 _m [3]
$(\text{CO})_5\text{CrCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (II)	2043 _m , 1960 _{ssw} , 1916 _{sst} , 1872 _m
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (III)	2040 _{sw} , 1932(Sch), 1895 _{sst} , 1875(Sch)

^a sst = sehr stark, m = mittel, sw = schwach, ssw = sehr schwach, Sch = Schulter.

TABELLE 2

¹H-NMR- (C_6D_6 , TMS extern) UND ³¹P-NMR-SPEKTREN (C_6H_6 , relat. ext. 85% H_3PO_4) VON I—III

	δ (ppm)	C—H	CH_3	C_6H_5
I	+41.1	9.19, $J(\text{PH})$ 14.0 Hz	—	2.2—3.4
II	+33.6	6.70, $J(\text{PH})$ 14.0 Hz	—	2.3—3.0
III	+34.1	—	8.29, $J(\text{PH})$ 22.0 Hz	2.3—3.1

in THF) in 90 ml THF werden bei -15°C tropfenweise mit 1.5 mMol Alkylidenphosphoran in 20 ml THF versetzt. Nach 1 Std. wird das Lösungsmittel i. Olpumpenvak. abdestilliert und das Rohprodukt zweimal mit Benzol eluiert. Die Benzollösung wird stark eingeeengt, mit Pentan versetzt und gekühlt. Die Ylidkomplexe fallen in gelben Kristallen an. Die Reinigung gelingt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol/Pentan. Ausbeute (Bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$, nicht optimiert): I: 53%; II: 49%; III: 21%.

I: Zers.-P.: $121-125^\circ\text{C}$. Gef.: C, 61.6; H, 3.7; Cr, 11.3. $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{CrO}_5\text{P}$ ber.: C, 61.51; H, 3.66; Cr, 11.10%. Mol.-Gew. (osmometr. i. Benzol) gef.: 468.0; ber.: 468.37.

II: Zers.-P.: $119-122^\circ\text{C}$. Gef.: C, 66.3; H, 3.9; Cr, 9.4. $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{CrO}_5\text{P}$ ber.: C, 66.18; H, 3.89; Cr, 9.55%. Mol.-Gew. (osmometr. i. Benzol) gef.: 543.5; ber.: 544.44.

III: Zers.-P.: $124-126^\circ\text{C}$. Gef.: C, 62.7; H, 4.2; Cr, 10.6. $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{CrO}_5\text{P}$ ber.: C, 62.89; H, 4.26; Cr, 10.51%. Mol.-Gew. (osmometr. i. Benzol) gef.: 494.0; ber.: 496.42.

Dank

Herrn Prof. Dr. Thomas Kruck danke ich für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln und für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 L. Knoll, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 2 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber., 106 (1973) 1262.
- 3 L. Weber, J. Organometal. Chem., 131 (1977) 49.