

SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AN PENTACARBONYL(DIMETHYLOXOSULFONIUMMETHYLID)CHROM(0)

LOTHAR WEBER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. September 1976)

Summary

From the reactions of $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{CH}_2-\text{Cr}(\text{CO})_5$ with some tertiary phosphines pentacarbonylphosphoniumylidchromium complexes are obtained. Triphenylarsine reacts analogously to give the corresponding arsoniumylide complex. The chemical and spectroscopic properties of these compounds are described. Furthermore the mechanism of the reaction is discussed.

Zusammenfassung

Aus den Reaktionen von $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{CH}_2-\text{Cr}(\text{CO})_5$ mit einigen tertiären Phosphinen werden Pentacarbonylphosphoniumylid-chrom Komplexe erhalten. Triphenylarsin reagiert analog zu dem entsprechenden Arsoniumylidkomplex. Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden beschrieben. Daneben wird der Reaktionsmechanismus diskutiert.

Übergangsmetallylidkomplexe lassen sich durch Substitutionsreaktionen der freien Ylide mit geeigneten Übergangsmetallverbindungen darstellen [1–8]. Daneben kann der Ylidligand in der Koordinationssphäre des Metalls synthetisiert werden, wobei ebenfalls Ylidkomplexe entstehen. So gelang es E.O. Fischer et al., sekundäre und tertiäre Phosphine an Carbenkomplexe bei tiefen Temperaturen zu addieren [9–11]. Die entstandenen Phosphoniumylidkomplexe erwiesen sich in einigen Fällen als thermolabil und lagen in Lösung im Gleichgewicht mit den Ausgangsverbindungen vor [12]. Auch Stickstoffylidkomplexe wurden durch Addition geeigneter tertiärer Amine an Übergangsmetallcarbenkomplexe erhalten [13,14]. In Umkehrung dieses Synthesepinzips synthetisierte Lindner den Carbenkomplex $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{SPh})_2$ aus $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{SPh})_2\text{PPh}_3$. Die Phosphinabstraktion wurde mit S_6 durchgeführt [3]. Der hydridische Ylidkomplex $[(\pi-\text{Cp})_2(\text{H})\text{W}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^+\text{PF}_6^-$ entstand bei der Umsetzung von $[(\pi-\text{Cp})_2(\text{CH}_3)\text{W}(\text{C}_2\text{H}_5)]^+\text{PF}_6^-$ mit $\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ [15].

Geminale Dihalogenide vom Typ $R^1R^2CCl_2$ reagieren mit Tetrakis(trimethylphosphin)cobalt(0) zu Bis(phosphoniumylid)cobalt-dichlorid [16].

Wir beobachteten bei den Reaktionen von Pentacarbonyl(dimethyloxosulfoniummethylid)chrom(0) (I) [7] mit verschiedenen Phosphinen die Bildung von Phosphoniummethylidkomplexen. In entsprechender Weise wird aus I und $As(C_6H_5)_3$, Pentacarbonyl(triphenylarsoniummethylid)chrom(0) erhalten. I wird dabei mit dem entsprechenden Nucleophil bei $70^\circ C$ 30–40 min in Toluol gerührt, die Produkte lassen sich durch Säulenchromatographie des nicht flüchtigen und petrolätherunlöslichen Reaktionsrückstandes isolieren. Die dabei erhaltenen gelben Komplexe sind diamagnetische Feststoffe, die bemerkenswert luftstabil sind. In Petroläther sind sie unlöslich, dagegen ist ihre Löslichkeit in Benzol, Toluol, Äther, Methylenchlorid und Chloroform gut.

Für die Charakterisierung der erhaltenen Komplexe sind neben den mikroanalytischen Daten die IR-Lösungsspektren von Bedeutung. Aus der Zahl und Intensität der $\nu(CO)$ Banden ist ersichtlich, dass die Verbindungen II–VI (siehe Tab. 1) alle die intakte Pentacarbonylgruppe besitzen. Die ideale C_{4v} -Symmetrie wird durch den sechsten Liganden niedriger Symmetrie gestört, so dass die im Idealfall verbotene B_1 -Schwingung als schwache Bande beobachtet werden kann. Im Spektrum von $(CO)_5CrCH_2-P(CH_3)_2(C_6H_5)$ (IV) ist sogar die bei idealer Lokalsymmetrie entartete E -Schwingung in zwei Banden aufgespalten. Ähnliche Aufspaltungen wurden bei anderen $M(CO)_5L$ Komplexen, in denen der Ligand L geringere Symmetrie als C_{4v} aufweist, beobachtet [10,12,17,18]. Aus der Lage der langwelligen A_1 -Bande erkennt man, dass der Ylidligand mit einem deutlich höheren Donor–Akzeptor-Verhältnis mehr negative Ladung auf das Metall überträgt als etwa Phosphin- oder Arsinliganden [19]. Durch die IR-Daten im $\nu(CO)$ Bereich kann bereits eindeutig ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Reaktionsprodukten um Substitutionsprodukte des Types $(CO)_4(PR_3)Cr-$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_3$ handelt. Die IR-spektroskopischen Daten von II–VI im $\nu(CO)$

Bereich sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Als weitere Konstitutionsbeweise dienen die 1H -NMR-Spektren, die in $CDCl_3$ gegen internen TMS-Standard aufgenommen wurden. Tabelle 2 gibt die 1H -NMR-Daten der Komplexe II–VI wieder. Das am stärksten abgeschirmte Signal kann der Methylengruppe zugeordnet wer-

TABELLE 1

$\nu(CO)$ STRECKSCHWINGUNGEN DER KOMPLEXE $(CO)_5CrCH_2-P(C_6H_5)_3$ (II), $(CO)_5CrCH_2-P(CH_3)(C_6H_5)_2$ (III), $(CO)_5CrCH_2-P(CH_3)_2(C_6H_5)$ (IV), $(CO)_5CrCH_2-P(OCH_3)_3$ (V) UND $(CO)_5CrCH_2-As(C_6H_5)_3$ (VI) IN CCl_4 LÖSUNG (cm^{-1})

	A_1^2	B_1	E	A_1^1
II	2052w-m	1956w	1910vs	1888m-s
III	2052w-m	1959w	1909vs	1886s
IV	2053w-m	1959w	1914vs, 1907vs	1882s
V	2059w-m	1959w	1914vs	1892s
VI	2055w-m	1955w	1909vs	1888m-s

TABELLE 2

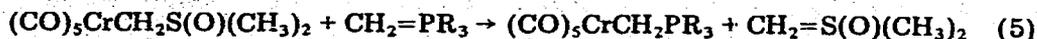
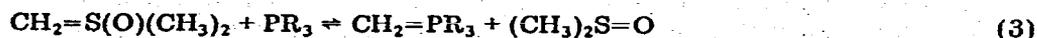
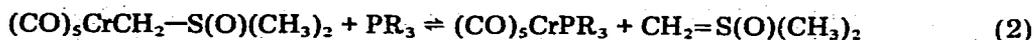
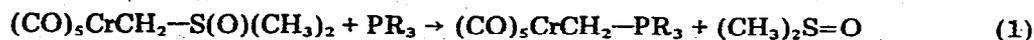
¹H-NMR SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER YLIDKOMPLEXE II–VI (IN τ GEGENÜBER INTERNEM TMS STANDARD) IN CDCl₃-LÖSUNG

	CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅
II	9.18 (2H, d) <i>J</i> (PCH) 14 Hz		2.42 (15H, m)
III	9.46 (2H, d) <i>J</i> (PCH) 14 Hz	7.82 (3H, d) <i>J</i> (PCH) 13 Hz	2.30–2.57 (10H, m)
IV	9.73 (2H, d) <i>J</i> (PCH) 14 Hz	8.08 (6H, d) <i>J</i> (PCH) 12 Hz	2.50 (5H, m)
V	10.03 (2H, d) <i>J</i> (PCH) 11 Hz	6.15 (9H, d) <i>J</i> (PCH) 11 Hz	
VI	8.78 (2H, s)		2.43 (15H, s)(br)

den, die mit dem Übergangsmetall durch eine σ -Bindung verknüpft ist. In den Spektren von II–V ist dieses Signal durch Kopplung mit dem ³¹P-Kern um 11–14 Hz aufgespalten. Ähnliche Werte werden für die Methylenprotonen analoger Ylidkomplexen gefunden [1,5]. Aus der Lage, Intensität und Multiplizität der weiteren Signale in den ¹H-NMR-Spektren von II–VI ist zu entnehmen, dass die jeweiligen Phosphine bzw. As(C₆H₅)₃ nunmehr Bestandteile einer Phosphonium- bzw. Arsoniummethylideinheit sind. Die Lage der Methylenprotonen wird von den Substituenten am Oniumzentrum mitbeeinflusst. Mit zunehmender Methylsubstitution nimmt die chemische Verschiebung von II–IV um jeweils τ 0.27 zu.

In den Massenspektren von II–VI lässt sich das Molekülion des jeweiligen Komplexes beobachten. Unter den angewandten Messbedingungen (60°C, 70 eV für III, V; 120°C, 70 eV für II und IV) lässt sich kein sukzessiver Abbau der einzelnen CO-Gruppen mit Intensitäten >1% beobachten. Dagegen erscheint in jedem Fall das Ion ($M^+ - 4\text{CO}$), was darauf hindeutet, dass einer der 5 CO Liganden besonders fest gebunden ist. Dies ist verständlich wenn man den starken Donorcharakter der Ylidliganden betrachtet. Der *trans*-ständige CO-Ligand wird daher durch Rückbindung bevorzugt fest an das Metall geknüpft. Dieser Befund wird ebenfalls aus den Bandenlagen der langwelligen A₁ Schwingungen im $\nu(\text{CO})$ Bereich der IR-Spektren von II–VI entnommen. Für den Komplex VI wird das Molekülion nur mittels Felddesorptionsspektroskopie beobachtet. Die Fragmentierungsschemen der Phosphoniumylidkomplexe II–V können Tabelle 3 entnommen werden.

Für uns war es von Interesse zu entscheiden, ob die Bildung der Phosphoniumylidkomplexe direkt durch nucleophile Substitution von DMSO durch das Phosphin (Gl. 1) oder über freie Phosphoniumylide verläuft wie es durch Gl. 2–5 zum Ausdruck kommt.



Die Teilgleichungen 2–5 beschreiben Reaktionen, die durchaus denkbar sind.

TABELLE 3

MASSENSPEKTROSKOPISCHE FRAGMENTIERUNGSSCHEMEN DER YLIDKOMPLEXE II–V

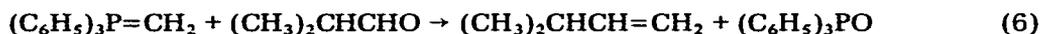
	<i>m/e</i>	Ion	Intensität
II	468	$[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$	1.19% (bezogen auf <i>m/e</i> 52 = 100%)
	356	$[(\text{CO})\text{Cr}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$	4.61
	328	$[\text{CrCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	23.16
	276	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2]^+$	26.56
	262	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	46.63
III	406	$[(\text{CO})_5\text{CrCH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$	1.48% (bezogen auf <i>m/e</i> 28 = 100%)
	294	$[(\text{CO})\text{CrCH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$	4.03
	266	$[\text{CrCH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$	20.57
	214	$[\text{CH}_2=\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$	11.47
	200	$[\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$	10.34
IV	344	$[(\text{CO})_5\text{CrCH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$	1.14% (bezogen auf <i>m/e</i> 28 = 100%)
	232	$[(\text{CO})\text{CrCH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$	1.97
	204	$[\text{CrCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$	13.74
	152	$[\text{CH}_2=\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$	10.85
	138	$[\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$	5.17
V	330	$[(\text{CO})_5\text{CrCH}_2-\text{P}(\text{OCH}_3)_3]^+$	4.38% (bezogen auf <i>m/e</i> 27 = 100%)
	218	$[(\text{CO})\text{CrCH}_2-\text{P}(\text{OCH}_3)_3]^+$	4.73
	190	$[\text{CrCH}_2-\text{P}(\text{OCH}_3)_3]^+$	41.51
	175	$[\text{CrCH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]^+$	26.08
	145	$[\text{CrCH}_2-\text{PO}_3]^+$	8.91
	138	$[\text{CH}_2=\text{P}(\text{OCH}_3)_3]^+$	17.99
	124	$[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]^+$	5.06

So wird aus der Reaktion von I mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ neben dem Ylidkomplex auch $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ isoliert. Sulfoniumylide sind als Methylengruppenüberträger aus der organischen Chemie bekannt. Obwohl unseres Wissens keine Reaktion von $\text{CH}_2=\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ mit tertiären Phosphinen bisher beschrieben worden ist, gibt es Hinweise auf die Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ aus $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{CH}_2=\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$. Eine wasserklare THF-Lösung von $\text{H}_2\text{C}=\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ weist nach Zugabe der äquivalenten Menge an analysenreinem $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ die orangegelbe Farbe von gelöstem $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ auf [20]. Die Darstellung von II nach Gl. 4 wurde von Kaska et al. [5] beschrieben. In einem Vorversuch wird bei der Reaktion von I mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ die Bildung von II beobachtet [20].

Zur Klärung des Reaktionsverlaufes wurde die Umsetzung von I mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in C_6D_6 -Lösung im NMR-Rohr bei 70°C durchgeführt. Nach 5, 10, 15, 20, 30 und 40 min wurde die Reaktion unterbrochen und ^1H -NMR-Spektren bei Raumtemperatur registriert. Vergleicht man das Integral des Dubletts der Methylengruppen von II (τ 9.4 $J(\text{PCH})$ 14 Hz, Lit. [5]) mit dem der Phenylprotonen, so lässt sich feststellen, dass die Bildung von II nach 40 min beendet ist. Die Ausbeute an II beträgt 60–65%.

Ein scharfes Singulett bei τ 8.17 kann DMSO zugeordnet werden. Dieser Reaktionsablauf ändert sich in Gegenwart der doppelten molaren Menge Isobutyraldehyd, der als Ylidfänger gedacht ist, nicht wesentlich. Nach 40 min Reaktions-

zeit hat sich II in einer ähnlichen Ausbeute gebildet, so dass die Vinylprotonen des 3-Methyl-1-butens beobachtet werden konnten. Weiteres Erhitzen führt zur Abnahme der Intensität des Methylendoublets von II und zur geringen Bildung des Olefins ($^1\text{H-NMR}$: τ 4.25 (1H); τ 4.84, τ 4.96 und τ 5.13 (2H)) im Sinne einer Wittigreaktion (Gl. 6).



Das freie Phosphoniumylid wird vermutlich erst unter den verschärfen Reaktionsbedingungen freigesetzt (siehe auch Lit. [1]). Eine Kontrollreaktion mit salzfreiem $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ [21] und Isobutyraldehyd in C_6D_6 Lösung bei 70°C zeigt, dass die Olefinbindung rasch abläuft; nach ca. 5 min kann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vollständige Reaktion nachgewiesen werden. Die Ausbeute an Olefin beträgt $72 \pm 5\%$. Die Bildung des Olefins aus freiem $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und Isobutyraldehyd wird weder durch die Anwesenheit äquimolarer Mengen I noch $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ verhindert. In beiden Fällen ist II $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht nachweisbar. Damit kann ein Reaktionsverlauf über freie Phosphoniumylide ausgeschlossen werden, da diese durch den Aldehyd wirkungsvoll abgefangen würden, noch bevor Komplexbildung eintritt.

Wird die Reaktion von I und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Aceton bei 70°C durchgeführt, so bildet sich II nur noch in 15–20% Ausbeute. Als Hauptprodukt wird $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ isoliert (57.4% Ausbeute bezogen auf eingesetztes $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ (IR- (CCl_4) $\nu(\text{CO})$: 2018w, 1945w, 1899vst (Lit. [19] (CCl_4) $\nu(\text{CO})$ 1949w, 1897vst). Die Bildung von DMSO wird bei der entsprechenden NMR-Rohr-Reaktion in Aceton- d_6 als scharfes Singulett bei τ 7.46 beobachtet.

Die gleiche Umsetzung in DMSO- d_6 führt nicht mehr zu II. Die Bildung der Mono- und Bisphosphinkomplexe resultiert aus dem Angriff des Nucleophils am Metall. Diese zur Ylidkomplexbildung auftretende Konkurrenzreaktion ist in Toluol und Benzol von untergeordneter Bedeutung, jedoch in polaren Lösungsmitteln mit n -Donorfunktionen die Hauptreaktion. Möglicherweise entstehen in diesen Reaktionsmedien bevorzugt $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Solvens})$ -Einheiten (Solvens = DMSO, Aceton), die in einer Folgereaktion rasch mit dem Phosphin abreagieren. Aus der Reaktion von I mit dem weniger basischen Triphenylarsin in Toluol lässt sich Pentacarbonyl(triphenylarsoniummethylyd)chrom (VI) nur noch in 15% Ausbeute isolieren. Als Hauptprodukt wurde $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ IR-spektroskopisch identifiziert. (IR, cm^{-1} (CCl_4) $\nu(\text{CO})$: 2070m, 1970vw, 1942vs; Lit. [19] (CCl_4) $\nu(\text{CO})$: 2066m, 1988(sh), 1942vs.) Wird die Reaktion dagegen im NMR-Rohr in C_6D_6 -Lösung durchgeführt, steigt die Ausbeute von VI bis auf 30%.

Die Umsetzung von I und $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ führt nicht mehr zur Ylid-Komplexbildung; nach den IR-Daten erhält man fast ausschliesslich $(\text{CO})_5\text{CrSbPh}_3$ (IR, cm^{-1} $(\text{C}_6\text{H}_{14})$ $\nu(\text{CO})$: 2065m, 1942vs; Lit. [19] (CCl_4) : 2065m, 1988(sh), 1943vs).

Experimenteller Teil

Alle Versuche und Spektrenaufnahmen wurden unter N_2 Schutzgas durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel waren N_2 gesättigt und frisch destilliert. IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 457, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren an einem Varian T 60 registriert. Zur Aufnahme der Massenspektren stand ein Varian CH 7 zur Verfügung. Das zur Säulenchromatographie benutzte Aluminiumoxid W

200 neutral wurde von der Firma Woelm bezogen. Es wurde vor Verwendung 6 Stunden bei 160–180°C im Ölvakuum ausgeheizt, unter N₂ abkühlen gelassen und durch Zusatz von 13% sauerstofffreiem Wasser deaktiviert.

Darstellung der Ylidkomplexe II–VI

Pentacarbonyl(triphenylphosphoniummethylid)chrom(0) (II). 0.293 g (1.03 mmol) Pentacarbonyl(dimethyloxosulfoniummethylid)chrom(0) (I) [7] werden bei 70°C in 20 ml Toluol gerührt. Dazu werden 10 ml einer Toluol-Lösung von 0.269 g (1.03 mmol) Triphenylphosphin innerhalb von 5 min getropft. Die klare gelbe Lösung wird weitere 30 min bei 70°C gerührt, von wenig flockigem Niederschlag abgefrittet und im Ölvakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit 50 ml Äther gerührt, von Ungelöstem abgefiltert (0.021 g (CO)₅Cr[P(C₆H₅)₃]₂), eingengt und auf 170 g Al₂O₃ chromatographiert. Mit Petroläther werden 0.032 g (CO)₅CrP(C₆H₅)₃ eluiert.

IR, cm⁻¹ (CHCl₃) ν (CO): 2068m, 1984vw, 1940vs (Lit. [19] (CCl₄) ν (CO): 2066m, 1988vw, 1942vs).

Der Ylidkomplex II wird mit Äther eluiert und aus Methylenchlorid/Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 0.326 g (68% d.Th.). Smp. 119–126°C (Zers.) (Lit. [5] 125.5–131.5°C). Gef.: C, 61.48; H, 3.58; Cr, 11.00. C₂₄H₁₇CrO₅P ber.: C, 61.51; H, 3.66; Cr, 11.10%. Molekulargewicht (massenspektroskopisch) gef.: 468.2; ber.: 468.37.

Pentacarbonyl(methyldiphenylphosphoniummethylid)Chrom(0) (III). Die Reaktion von 0.417 g (1.47 mmol) I und 0.292 g (1.46 mmol) Methyldiphenylphosphin [22] wird in analoger Weise durchgeführt. Der gelbe ölige Reaktionsrückstand wird mit 2 × 20 ml Petroläther gerührt, abgefrittet, in wenig Toluol gelöst und auf 200 g Al₂O₃ chromatographiert. Der Ylidkomplex III wird mit Petroläther/Toluol 1 : 5 eluiert und aus Methylenchlorid/Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 0.381 g (64.8% d.Th.). Smp. 134–140°C (Zers.). Gef.: C, 55.85; H, 3.62; Cr, 12.76. C₁₉H₁₅CrO₅P ber.: C, 56.17; H, 3.72; Cr, 12.80%. Molekulargewicht (massenspektroskopisch) gef.: 405.9; ber.: 406.29.

Pentacarbonyl(dimethylphenylphosphoniummethylid)chrom(0) (IV). 0.580 g (2.05 mmol) I werden in analoger Weise mit 0.283 g (2.05 mmol) Dimethylphenylphosphin [23] zur Umsetzung gebracht und aufgearbeitet. Der in Petroläther unlösliche gelbe Feststoff wird in wenig CH₂Cl₂ gelöst und auf 200 g Al₂O₃ chromatographiert. IV wird mit Petroläther/CH₂Cl₂ (1 : 5) eluiert und aus CH₂Cl₂/Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 0.260 g (37% d.Th.). Smp. 114–117°C. Gef.: C, 4.70; H, 3.89; Cr, 14.8. C₁₄H₁₃CrO₅P ber.: C, 4.85; H, 3.81; Cr, 15.10%. Molekulargewicht (massenspektroskopisch) gef.: 344.0; ber.: 344.20.

Pentacarbonyl(trimethoxyphosphoniummethylid)chrom(0) (V). 0.501 g (1.76 mmol) I und 0.219 g (1.76 mmol) Trimethylphosphit werden in der oben beschriebenen Weise zur Umsetzung gebracht und aufgearbeitet. V wird durch Säulenchromatographie (100 g Al₂O₃, Eluierungsmittel Petroläther/CH₂Cl₂ 1 : 5) isoliert und aus CH₂Cl₂/Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 0.183 g (31.4% d.Th.). Smp. 52–54°C. Gef.: C, 32.92; H, 3.36; Cr, 15.81. C₉H₁₁CrO₅P ber.: C, 32.74; H, 3.36; Cr, 15.75%. Molekulargewicht (massenspektroskopisch) gef.: 329.8; ber.: 330.15.

Pentacarbonyl(triphenylarsoniummethylid)chrom(0) (VI). 0.492 g (1.73

mmol) I und 0.306 g (1.00 mmol) Triphenylarsin werden in 7 ml Toluol wie zuvor beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie erfolgt auf 110 g Al_2O_3 , VI wird mit Petroläther/Toluol (1 : 5) eluiert und aus CH_2Cl_2 /Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 0.088 g (17.2% bezogen auf eingesetztes $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). Smp. 114–121°C. Gef.: C, 56.44; H, 3.29; Cr, 9.71. $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{AsCrO}_5$ ber.: C, 56.27; H, 3.35; Cr, 10.14%. Molekulargewicht (massenspektroskopisch) gef.: 512.0; ber.: 512.22.

Aus den Petrolätherrückständen des gelben Reaktionsrückstandes werden durch Einengen 0.393 g $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ erhalten. Wird die Reaktion von 0.189 g (0.67 mmol) I und 0.208 g (0.68 mmol) AsPh_3 in 2 ml C_6D_6 im zugeschmolzenen NMR Rohr durchgeführt, so lassen sich nach 46 min Reaktionszeit auf dem beschriebenen Weg 0.102 g VI (30% d.Th.) gewinnen.

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zum Reaktionsablauf

Umsetzung von I mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$. 0.057 g (0.20 mmol) I, 0.052 g (0.20 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und 0.029 g (0.40 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ werden in 2 ml C_6D_6 im zugeschmolzenen NMR-Rohr bei 70°C zur Umsetzung gebracht. Nach 10, 20, 30, 40 und 70 min heizen lässt man das Röhrchen auf Raumtemperatur abkühlen und nimmt die ¹H-NMR-Spektren auf. Ausbeute an II nach 40 min Heizen $58 \pm 5\%$.

Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$. 0.0613 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (0.22 mmol) werden im NMR Rohr in 0.5 ml C_6D_6 gelöst und daraufhin bei -196°C eingefroren. Dazu werden 0.0158 g (20 μl , 0.22 mmol) Isobutyraldehyd pipettiert und eingefroren. Das Gemisch im zugeschmolzenen NMR-Rohr wird im gefrorenen Zustand in ein Ölbad von 70°C getaucht und 20 min erhitzt. Die gelbe Farbe der Lösung verschwindet innerhalb einer Minute. Nach 5 und 20 min Heizen werden bei Raumtemperatur ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Aus dem Verhältnis der Integrale der Vinylprotonen zu den Phenylprotonen wird die Ausbeute an 3-Methyl-1-buten zu $72 \pm 5\%$ bestimmt.

Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ in Gegenwart von $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. In analoger Weise werden 0.707 g (0.26 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$, 0.048 g (0.67 mmol) Isobutyraldehyd und 0.130 g (0.29 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 1.5 ml C_6D_6 in ein NMR-Rohr eingebracht und bei 70°C umgesetzt, der Fortgang der Reaktion mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Ausbeute an Olefin beträgt $74 \pm 5\%$. II lässt sich weder ¹H-NMR- noch IR-spektroskopisch nachweisen.

Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ in Gegenwart von I. Wie oben aufgeführt, werden 0.0774 g (0.28 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$, 0.090 g (0.317 mmol) I und 0.049 g (0.68 mmol) Isobutyraldehyd in 2 ml C_6D_6 zur Reaktion gebracht. Die Ausbeute an Olefin beträgt $69 \pm 5\%$. II lässt sich weder spektroskopisch noch chromatographisch nachweisen.

Dank

Herrn Prof. Dr. G. Schmid und Herrn Prof. Dr. R.W. Hoffmann möchte ich für anregende Diskussionen und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium ganz herzlich danken.

Literatur

- 1 F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E.G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, *Isr. J. Chem.*, **10** (1972) 293.
- 2 K.A. Ostaja Starzewski, H. tom Dieck, K.D. Franz und F. Hohmann, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) C35.
- 3 E. Lindner, *J. Organometal. Chem.*, **94** (1975) 229.
- 4 W.C. Kaska, D.K. Mitchell und R.F. Reichelderfer, *J. Organometal. Chem.*, **47** (1972) 391.
- 5 W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer und W.D. Korte, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 2847.
- 6 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 62 und dort zit. Lit.
- 7 L. Weber, *J. Organometal. Chem.*, **105** (1976) C9.
- 8 L. Weber, *Z. Naturforsch. B* **31** (1976) 780.
- 9 F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 679.
- 10 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1262.
- 11 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 3910.
- 12 H. Fischer, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Werner, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 2459.
- 13 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und K. Weiss, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 617.
- 14 F.R. Kreissl und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 183.
- 15 N.J. Cooper und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 208.
- 16 H.F. Klein und R. Hammer, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 61.
- 17 J.B. Wilford und F.G.A. Stone, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 389.
- 18 E. Lindner und W.P. Meier, *J. Organometal. Chem.*, **114** (1976) 67.
- 19 T.A. Magee, C.N. Matthews, T.S. Wang und J.H. Wotiz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 3200.
- 20 L. Weber, unveröffentlichte Versuche.
- 21 R. Köster, D. Simic und M.A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **739** (1970) 211.
- 22 M.A. Mathew, W.H. Myers, H.H. Sisler und G.E. Ryschkwitsch, *Inorg. Syn.*, **15** (1974) 129.
- 23 J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **449** (1926) 227.