

Journal of Organometallic Chemistry, 182 (1979) 77–87
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REAKTIONEN VON PHOSPHOR-YLIDEN MIT ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN

VIII. PENTACARBONYL(PHOSPHONIOMETHYL)CHROMAT-KOMPLEXE, DARSTELLUNG UND REAKTION MIT PHOSPHINEN

LOTHAR KNOLL *

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln, Greinstr. 6, D-5000 Köln 41 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 17. April 1979)

Summary

The reactions of $[\text{BrCr}(\text{CO})_5][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ with methylene- and benzyli-
 dene-phosphoranes yield yellow stable complexes of the type $(\text{CO})_5\bar{\text{C}}\text{r}-\text{CHR}-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-x}(\text{CH}_3)_x$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5; x = 0-3$). On heating their benzene solutions in
 the presence of phosphine complexes *cis*- $(\text{CO})_4\bar{\text{L}}\bar{\text{C}}\text{r}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-x}(\text{CH}_3)_x$
 are formed. The compounds are characterized by their ^1H NMR, ^{31}P NMR, and
 IR spectra.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $[\text{BrCr}(\text{CO})_5][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ mit Methylen- und Benzyli-
 denphosphoranen führt zu den gelben stabilen Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\bar{\text{C}}\text{r}-\text{CHR}-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-x}(\text{CH}_3)_x$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5; x = 0-3$). Beim Erwärmen ihrer Benzollösungen
 in Gegenwart von Phosphinen entstehen die Komplexe *cis*- $(\text{CO})_4\bar{\text{L}}\bar{\text{C}}\text{r}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-x}(\text{CH}_3)_x$. Die Verbindungen werden anhand ihrer ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR-
 und IR-Spektren charakterisiert.

1. Einleitung

Die Reaktion von Pentacarbonyl(methoxy(organyl)carben)chrom(0)-Kom-
 plexen mit Phosphinen führt bei tiefen Temperaturen zu Phosphoniomethyl-
 chromat-Komplexen [2]. Dieses Reaktionsprinzip ist auch auf andere Metall-
 carben-Komplexe übertragen worden [3]. Der Erfolg dieser Methode ist
 jedoch u.a. durch die Stabilitätsverhältnisse in Carbenkomplexen begrenzt, so

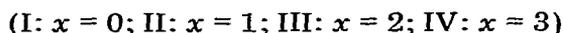
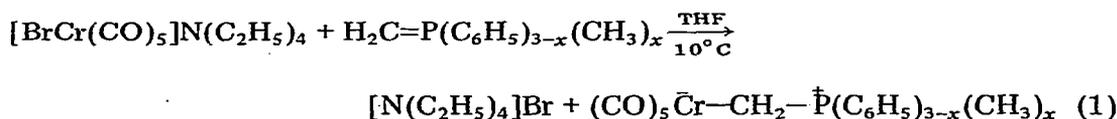
* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

dass vor allem Derivate von O- bzw. N-stabilisierten Carbenkomplexen dargestellt wurden. Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\bar{\text{C}}\text{r}-\text{CHR}-\dot{\text{P}}\text{R}'_3$ ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl und Aryl) zu synthetisieren, gelingt nur auf anderem Wege. Durch die Reaktion von $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$ mit Phosphor-Yliden [4] sowie durch eine Substitution von Dimethylsulfoxid gegen Phosphine aus $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ [5] konnten Komplexe dieses Typs in Einzelfällen gewonnen werden. Bisher wurde jedoch keine allgemeine, zu hohen Ausbeuten führende Methode zur Darstellung dieser interessanten und wenig untersuchten Substanzklasse entwickelt.

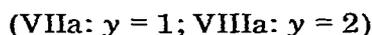
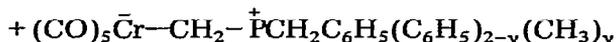
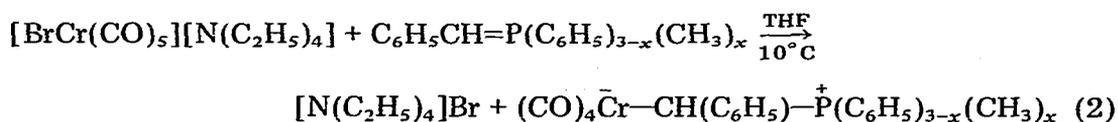
2. Pentacarbonyl(phosphoniomethyl)chromat-Komplexe

2.1 Präparative Ergebnisse

Die Reaktion von $[\text{BrCr}(\text{CO})_5][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ mit verschiedenen Methylene phosphoranen führt unter Fällung von Tetraethylammoniumbromid zu den Komplexen I–IV (Gl. 1).



Obwohl von weitgehend reinen Yliden ausgegangen wurde, führt die analoge Reaktion mit einigen Benzylidenphosphoranen zu zwei Produkten (Gl. 2). Lediglich das Komplexpaar VIII/VIIIa konnte durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Da sich die Phosphoniobenzyl-Komplexe VII und VIII unter den Reaktionsbedingungen nicht, auch nicht bei dem Erwärmen in Benzol, in ihre Isomeren umlagern, muss vor dem Aufbau der Metall-Kohlenstoffbin-



dung eine rasche Umylidierung der Phosphorane stattfinden, was vereinzelt auch bei Wittig-Reaktionen mit Arylmethylmethylenphosphoranen bekannt geworden ist [6]. $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an $(\text{CH}_3)_2\text{P}=\text{CH}_2$ [7] beweisen darüber hinaus einen schnellen H-Austausch, der offenbar durch Säuren sowie durch Basen katalysiert wird. Bei der hier gefundenen Umlagerung fungiert die Base $[\text{BrCr}(\text{CO})_5]^-$ als Protonenüberträger.

Die gelben Ylidkomplexe sind in polaren aprotischen Lösungsmitteln sowie in Benzol gut, in Pentan dagegen schlecht löslich. Ihre Lösungen sind gegen Sauerstoff empfindlich, während sie kristallin unter N_2 unbeschränkt lange haltbar sind. Thermisch sind sie erstaunlich stabil; erst einstündiges Erwärmen ihrer Benzollösungen auf ca. 70°C führt zur Zersetzung. Obwohl angenommen

wird, dass unter diesen Bedingungen die P—C-Bindung gespalten und vom freierwerdenden Phosphin eine *cis*-ständige CO-Gruppe substituiert wird [8], konnten offenbar wegen der nicht ausreichenden Stabilität der erwarteten Carben-Komplexe, keine definierten Reaktionsprodukte isoliert werden.

2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Spektren (Tab. 1) der Komplexe I—VIII weisen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich den für $\text{LCr}(\text{CO})_5$ -Komplexe charakteristischen Habitus auf [9,10]. Infolge der starken Asymmetrie der Phosphoniomethyl- und -benzyliganden sind jedoch die für eine ideale C_{4v} -Symmetrie entarteten *E*-Schwingungen bei ca. 1920 cm^{-1} in zwei Absorptionen aufgespalten (Ausnahme: V) [11]. Die Aufspaltung ist mit bis zu 8 cm^{-1} bei den am Phosphor gemischt substituierten Komplexen am grössten. Die Lage der $A_1^{(2)}$ -Bande ($2047\text{--}2049\text{ cm}^{-1}$) ist nicht von der Art des Ylidliganden abhängig. Sie beweist aber den hohen σ -Donorcharakter dieser Liganden: die entsprechende Bande des anionischen Komplexes $[(\text{CO})_5\text{CrBr}][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ findet sich bei 2060 cm^{-1} (KBr-Pressling).

Die Massenspektren der Komplexe I—VIII zeigen, wenn auch in sehr geringen relativen Intensitäten, alle Ionen $[(\text{CO})_{5-x}\text{CrL}]^+$ ($x = 0\text{--}5$). Eine Fragmentierung des organischen Liganden beginnt erst vom Ion $[\text{CrL}]^+$ ausgehend.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) der Komplexe I—VIII zeigen jeweils die in charakteristischen Bereichen auftretenden Signale für die C_6H_5 - (δ ca. 7.0), die CH_3 - (δ 0.5—1.5) und die Methylenprotonen. Verglichen mit den Resonanzen der analogen Phosphoniumbromide werden die CH_3 -Signale bei der Substitution von H gegen den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest um ca. 1.5 ppm zu hohem Feld verschoben und treten somit bei gleichem oder höherem Feld auf als die der analogen Ylide. Die chemischen Verschiebungen der Methylen- bzw. Methinprotonen von I—VIII entsprechen mit geringen Abweichungen (ca. 0.5 ppm; Ausnahme: V) denen der analogen Ylidprotonen. Dass die Hochfeldlage dieser Protonensignale in beiden Substanzklassen eine unterschiedliche Ursache hat, zeigt der Vergleich der P—H-Kopplungskonstanten von I—VIII mit denen der Phosphoniumbromide und Ylide (siehe Exp. Teil). Während $^2J(\text{PCH}_3)$ der Ylide sowie der Komplexe ca. 12.5—13.5 Hz und der Salze ca. 14.0—16.0 Hz beträgt, unterscheiden sich die Kopplungskonstanten der Methylen- (Ylide: ca. 7.0 Hz) bzw. Methinprotonen (Ylide: ca. 20.0 Hz) beträchtlich. Sie betragen in den Phosphonioalkyl-Komplexen ca. 14.0 Hz und weisen die Verbindungen somit als Derivate der Phosphoniumsalze aus. Die Hochfeldlage der $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen ist nur mit einem diamagnetischen Anisotropieeffekt der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe zu erklären [12], der sich besonders stark auf die dem Chrom benachbarten Protonen auswirkt.

Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Resonanzen der Phosphoniomethyl-Komplexe I—IV sind um ca. 9—17, die der Verbindungen V—VIII um ca. 1.5—8.5 ppm gegenüber denen der analogen Phosphoniumsalze entschirmt. Die grösste Verschiebung weist mit $\delta +16.9$ ppm der Komplex I auf. Für eine Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Resonanzen von organometallsubstituierten Phosphoniumsalzen können ähnlich der von Phosphinkomplexen der Chromgruppe [13] paramagnetische Effekte verantwortlich gemacht werden, die die Anregungsenergie *E* [14] herabsetzen. Eine ebenso starke Tieffeldverschiebung wurde bei anderen metallsubstituierten Phosphoniumsalzen gemessen [15,16]. Während in den Komplexen

TABELLE 1

IR-(CO)-Bereich, n-Hexan, cm^{-1}), $^1\text{H-NMR}$ -(Benzol- d_6 , rel. extern TMS) UND $^{31}\text{P-NMR}$ -SPEKTREN (THF, rel. extern 85proz. H_3PO_4) DER KOMPLEXE I-VIII

Nr.	(CO) ₅ CH _L , L =	IR-Spektrum		$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum		$\delta(^{31}\text{P})$
		$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{CH-Y})^{\text{d}}$ ($^2\text{J}(\text{PH})$) (Hz)	$\delta(\text{CH}_3)$ ($^2\text{J}(\text{PH})$) (Hz)	
I	$\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2049sw ^a , 1966sw, 1915sst, 1912sst, 1894m	—	0,48 (d ^b , 14,4)	—	+38,2
II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	2047sw, 1960sw, 1921st, 1913sst, 1895m	—	0,06 (d, 13,9)	1,29 (d, 17,5)	+33,9
III	$\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$	2049sw, 1963sw, 1921sst, 1914sst, 1890m	—	-0,36 (d, 14,3)	0,85 (d, 12,6)	+33,1
IV	$\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3$	2047ssw, 1967sw, 1921st, 1918sst, 1915sst, 1889st	—	-0,66 (d, 14,0)	0,54 (d, 12,7)	+33,1
V	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2049sw, 1962sw, 1913sst, 1895m	—	4,30 (d, 14,0)	—	+30,7
VI	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	2049sw, 1967sw, 1927Sch, 1921st, 1914sst, 1899st	—	2,81 (d, 14,6)	1,35 (d, 13,3)	+25,4
VII	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$	2047sw, 1968sw, 1964sw, 1920sst, 1915sst, 1889st	—	2,37 (d, 14,7)	1,09 (d, 13,2)	+28,2
VIIa	$\text{CH}_2\text{PC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	2049sw, 1973sw, 1923sst, 1920sst, 1892st	—	-0,05 (d, 14,1)	—	+38,9
VIII	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3$	2049sw, 1973sw, 1923sst, 1920sst, 1892st	—	1,56 (d, 13,9)	0,55 (d, 12,1)	+27,5
VIIIa	$\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	2047sw, 1964sw, 1921sst, 1915sst, 1889st	—	-0,49 (d, 14,1)	0,65 (d, 12,3) CH ₂ : 2,42 (d, 13,7)	+37,6

^a sw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, ^b d = Dublett.

TABELLE 2

DIFFERENZEN DER ^{31}P -NMR-RESONANZEN DER KOMPLEXE I–VIII UND DER ANALOGEN PHOSPHONIUMBROMIDE, $\Delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Salz}}$ (in CHCl_3 , rel. extern 85 proz. H_3PO_4)

Nr.	$(\text{CO})_5\bar{\text{C}}\text{rCH}_2\text{L}$, L =	Δ	Nr.	$(\text{CO})_5\bar{\text{C}}\text{rCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{L}$, L =	Δ
I	$\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	+16.9	V	$\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	+8.5
II	$\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	+13.9	VI	$\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	+3.4
III	$\text{P}^+\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	+12.0	VII	$\text{P}^+\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	+4.5
IV	$\text{P}^+(\text{CH}_3)_3$	+9.0	VIII	$\text{P}^+(\text{CH}_3)_3$	+1.5

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-\text{CH}_2-\text{PR}_3]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) [16] nur eine geringe Abhängigkeit der Verschiebung von der Art der am Phosphor gebundenen Substituenten R (ca. 2–3 Hz) festgestellt werden konnte, die mit der für Phosphoniumsalze empirisch ermittelten Substituenteninkrementen [17] erklärbar ist, zeigt sich in den Spektren der Komplexe I–VIII eine stark abnehmende Tieffeldverschiebung sowohl bei zunehmender Zahl der Methylgruppen am Phosphor als auch beim Übergang von den Methyl- zu den Benzyl-Komplexen (Tab. 2). In dieser Reihe sollte infolge der abnehmenden sterischen Hinderung durch die Substituenten am Phosphor bzw. wegen des gegenüber H gestiegenen Raumbedarfs der ylidischen C_6H_5 -Gruppe der P–C–Cr-Winkel kleiner werden. Diese Tatsache macht zunehmend eine $d_\pi-d_\pi$ -Überlappung zwischen dem Zentralmetall und dem Phosphor möglich. Der für Allyl-Phosphoniumsalze postulierte Ladungsaustausch [18] ist hier wegen der negativen Ladung am $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplextteil besonders gross. Dagegen kann eine denkbare Wechselwirkung der p -Orbitale mit den CO-Liganden ausgeschlossen werden, da hiermit eine systematische Änderung der CO-Valenzfrequenzen zu erwarten wäre [19].

Eine experimentelle Stütze für die $d_\pi-d_\pi$ -Wechselwirkung bildet die Tatsache, dass die Komplexe I–V die höchsten Zersetzungspunkte der jeweiligen Reihe aufweisen. Darüber hinaus ist die $d_\pi-d_\pi$ -Überlappung als der erste Schritt bei der Bildung von *cis*- $\text{PR}_3(\text{carben})\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Komplexen aus Ylidkomplexen [8] anzusehen. Kinetische Messungen der Reaktion von Carbenkomplexen des Chroms mit Phosphinen [20] ergaben einen Term 2. Ordnung, der auf die intermediäre Bildung der Ylidkomplexe hinweist. Dass er vor allem bei der Umsetzung von Alkylphosphinen (statt Arylphosphinen) mit Pentacarbonyl-methoxyaryl- (statt methoxyalkyl-)carben chrom(0) eine erhebliche Bedeutung erlangt, kann mit der gefundenen sterischen Beeinflussung der $d_\pi-d_\pi$ -Überlappung erklärt werden.

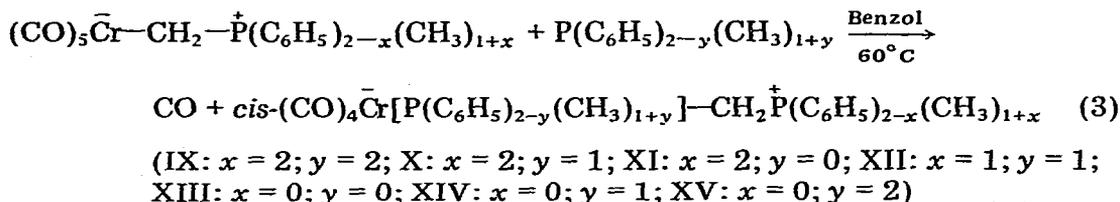
3. *cis*-Tetracarbonyl-phosphin(phosphoniomethyl)chromat-Komplexe

3.1. Präparative Ergebnisse

Bei der Reaktion von Pentacarbonyl(phosphoniomethyl)chromat-Komplexen mit Phosphinen ist neben einem direkten Angriff des Phosphins am Zentralmetall auch ein Angriff an der CH_2 -Gruppe unter Verdrängung des PR'_3 -Substituenten denkbar, der wiederum einen benachbarten CO-Liganden substituiert. Um einen der beiden Wege auszuschliessen, wurden vor allem Reaktanden eingesetzt, bei

denen die Substituenten am ylidischen sowie am Phosphin-Phosphor nicht identisch sind.

Beim 6–7 stündigem Erwärmen der benzolischen Lösung von II–IV mit einem Überschuss an Phosphin auf ca. 60°C entstehen die *cis*-konfigurierten Komplexe IX–XV (Gl. 3).



Aus den Spektren der Produkte geht hervor, dass das eingesetzte Phosphin als Ligand am Zentralmetall koordiniert vorliegt, also ohne Beteiligung des Ylid-Phosphors eine Reaktion eingeht. Produkte mit veränderter Zusammensetzung des Ylid-Liganden wurden in keinem Fall nachgewiesen. Demnach kann der angesprochene Alternativweg ausgeschlossen werden.

Die neuartigen Komplexe IX–XV sind erwartungsgemäss bezüglich einer *cis-trans*-Isomerisierung [21] stabil. Die verstärkte Metall–C-Bindung zum *trans*-CO-Liganden, sowie die geringe π -Akzeptorfähigkeit der Phosphine machen das *trans*-Isomere thermodynamisch instabil. Selbst nach 30stündigem Kochen der Benzollösungen wurden *trans*-konfigurierte Komplexe nicht nachgewiesen.

Die gelben Verbindungen IX–XV sind in Pentan schlecht, in Ether mässig und in THF und Benzol leicht löslich. Ihre thermische Stabilität in Lösung übertrifft die der Komplexe I–VIII.

3.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Spektren (Tab. 3) weisen die für *cis*-konfigurierte oktaedrische Komplexe erwartete Bandenzahl auf. Die vier Absorptionen lassen sich mit abnehmender Wellenzahl den Rassen $A_1^{(2)}$, $A_1^{(1)}$, B_1 und B_2 [22] zuordnen. Eine wesentliche Abhängigkeit der Wellenzahlen von der Art der Liganden ist nicht erkennbar. Die Verschiebung der $A_1^{(2)}$ -Bande gegenüber der von $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PR})_2$ -Komplexen um ca. 25 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen [23] belegt wiederum die starke elektronische Belastung des Zentralmetalls durch den Ylidliganden.

TABELLE 3

$\nu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGSBANDEN DER KOMPLEXE IX–XV IN CH_2Cl_2 IN cm^{-1}

Nr.	<i>cis</i> -(CO) $_4\bar{\text{C}}\text{rL}$, L =	$\nu(\text{CO})$
IX	$[\text{P}(\text{CH}_3)_3]-\text{CH}_2\overset{+}{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$	1984m, 1873sst, 1854sst, 1807st
X	$[\text{PC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2]-\text{CH}_2\overset{+}{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$	1985m, 1878sst, 1855sst, 1810st
XI	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3]-\text{CH}_2\overset{+}{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$	1987m, 1878sst, 1860sst, 1813st
XII	$[\text{PC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2]-\text{CH}_2\overset{+}{\text{P}}\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	1986m, 1878sst, 1859sst, 1812st
XIII	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3]-\text{CH}_2\overset{+}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	1987m, 1880sst, 1863Sch, 1817st
XIV	$[\text{PC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2]-\text{CH}_2\overset{+}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	1986m, 1877sst, 1860Sch, 1812st
XV	$[\text{P}(\text{CH}_3)_3]-\text{CH}_2\overset{+}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	1985m, 1872sst, 1860Sch, 1810st

TABELLE 4

 $^1\text{H-NMR}$ - (Benzol- d_6 , in ppm, rel. extern TMS) UND $^31\text{P-NMR}$ -SPEKTREN (in THF, rel. extern 85% H_3PO_4) DER KOMPLEXE IX-XV

Nr.	<i>cis</i> -(CO) $_2\bar{\text{C}}\text{L}$, L =	$^1\text{H-NMR}$ ($^2\text{J}(\text{PH})$) (Hz)			$^31\text{P-NMR}$		
		H(Cr-PCH)	H(C-PCH)	H(CH_2 -P)	P(Cr-P)	P(Cr-C-P)	$^3\text{J}(\text{PCCrP})$ (Hz)
IX	$[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3\text{-CH}_2^+\text{P}(\text{CH}_3)_3$	0.97 (d, 6, 6)	0.73 (d, 12, 4)	-0.86 (dd, 14.1 und 6.7 ^a)	9.48	30.58	52.6
X	$[\text{PC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2]_2\text{-CH}_2^+\text{P}(\text{CH}_3)_3$	1.35 (d, 6, 9)	0.52 (d, 12, 1)	-1.08 (dd, 13.0 und 6.0 ^a)	22.48	30.58	41.2
XI	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3]_3\text{-CH}_2^+\text{P}(\text{CH}_3)_3$	1.69 (d, 5, 7)	0.49 (d, 12, 3)	-1.08 (dd, 13.9 und 6.3 ^a)	39.77	30.87	38.9
XII	$[\text{PC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2]_2\text{-CH}_2^+\text{PC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	1.63 (d, 6, 2)	1.35 (d, 12, 9)	-0.44 (dd, 14.3 und 6.6 ^a)	23.14	30.90	41.2
XIII	$[\text{PC}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3]_2\text{-CH}_2^+\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	1.98 (d, 5, 5)	1.78 (d, 12, 8)	-0.15 (dd, 15.1 und 6.3 ^a)	41.37	32.33	38.9
XIV	$[\text{PC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2]_2\text{-CH}_2^+\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	1.64 (d, 6, 2)	1.84 (d, 12, 8)	-0.56 (dd, 14.3 und 6.6 ^a)	23.7	32.40	36.6
XV	$[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3\text{-CH}_2^+\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	1.24 (d, 6, 6)	1.99 (d, 12, 8)	0.22 (dd, 14.4 und 6.8 ^a)	10.01	32.20	43.8

^a $^3\text{J}(\text{HCCrP})$ (Hz).

Neben den zusätzlichen Signalen des Phosphinliganden weisen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 4) der Komplexe IX–XV alle Merkmale der Komplexe I–VIII auf. Hervorzuheben ist jedoch die ^{31}P – ^1H -Kopplung zwischen den Methylen- und Phosphinprotonen über das Zentralmetall hinweg, eine Kopplung, die bisher nur selten beobachtet wurde [24].

Für die Strukturaufklärung wichtig erweisen sich die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (Tab. 4), die jeweils bei δ ca. 30 (P_{Ylid}) und bei δ 10–40 ($\text{P}_{\text{Phosphin}}$) eine Resonanz zeigen, die sich aufgrund der Lage und der Kopplungen mit den H-Atomen eindeutig zuordnen lässt. Bemerkenswert ist darüber hinaus die überraschend starke ^{31}P – ^{31}P -Kopplung (38–52 Hz) über die Cr– CH_2 -Gruppe hinweg. Sie ist besonders ausgeprägt in den Komplexen IX und XV, in denen $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ als Ligand am Chrom koordiniert ist.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer N_2 -Atmosphäre und in N_2 -gesättigten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: Gerät 577 der Fa. Perkin–Elmer GmbH. NMR-Spektren: Gerät WP 60 der Fa. Bruker-Physik AG. Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT.

Die Phosphoniumsalze wurden durch die Reaktion äquimolarer Mengen Phosphin und CH_3Br in Ether dargestellt, durch Umkristallisation aus CHCl_3 /Ether gereinigt und anhand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 5) identifiziert. Die Darstellung der Ylide erfolgte durch Umsetzung der Phosphoniumsalze mit NaNH_2 in THF unter Rückfluss [6]. Sie wurden durch Umfällen aus Ether/Pentan bei ca. -40°C gereinigt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert (Tab. 5).

4.1 Darstellung der Phosphoniomethyl- und -benzylchromat-Komplexe (I–VIII)

Zu einer Lösung von 2.00 g (4.93 mmol) $[\text{BrCr}(\text{CO})_5][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ in 30 ml THF wird innerhalb von 2 h unter Rühren und Eiskühlung die Lösung von 4.93 mmol Ylid in 30 ml Ether getropft. Anschliessend wird bei ca. 20°C 1 h gerührt, dann vom Niederschlag abfiltriert und i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird mit Ether digeriert. Nach Zugabe von Pentan zu der abfiltrierten etherischen Lösung und Abkühlen auf ca. -30°C fallen gelbe Kristalle der Komplexe I–VI und VIII/VIIIa aus. Das Gemisch VII/VIIa fällt

(Fortsetzung s.S. 87)

TABELLE 5

$^1\text{H-NMR}$ -SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER PHOSPHONIUMSALZE (in Methanol- d_4) UND YLIDE (in Benzol- d_6) (rel. extern TMS, $^2J(\text{PH})$ in Hz)

Salz	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	Ylid	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{P}=\text{CH})$
$[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]\text{Br}$	3.39(15.1)	—	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ [25]	—	0.60(7.2)
$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}$	2.63(11.4)	—	$\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{P}=\text{CH}_2$	1.10(12.4)	0.40(6.9)
$[\text{PhP}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$	2.33(14.6)	—	$\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{P}=\text{CH}_2$	1.29(12.6)	0.06(6.6)
$[\text{P}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$	2.01(14.8)	—	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ [7]	1.36(12.5)	–0.60(6.5)
$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]\text{Br}$	—	5.01(14.8)	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$	—	2.83(19.5)
$[\text{Ph}_2(\text{CH}_3)\text{PCH}_2\text{Ph}]\text{Br}$	3.07(13.6)	5.22(15.4)	$\text{Ph}_2\text{CH}_3\text{P}=\text{CHPh}$	1.38(12.6)	2.41(19.6)
$[\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{Ph}]\text{Br}$	2.29(14.2)	4.11(15.8)	$\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{P}=\text{CHPh}$	1.01(12.6)	2.20(20.7)
$[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{Ph}]\text{Br}$	1.91(14.3)	3.84(16.1)	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHPh}$ [26]	0.74(12.5)	2.01(20.7)

TABELLE 6

ELEMENTARANALYSEN, AUSBEUTEN UND ZERS.-P. DER KOMPLEXE I-VIII

Nr.	Summenformel	Molmasse (Ber. (Gef.))	Analysen (Ber. (Gef.)) (%)			% Ausb. ^c	Zers.-P. (°C)
			C	H	Cr		
I	C ₂₄ H ₁₇ CrO ₅ P	468,38 (468 ^a)	61,51 (61,6)	3,66 (3,7)	11,10 (11,3)	73,8	121-125 (119-126 [5])
II	C ₁₉ H ₁₅ CrO ₅ P	406,29 (406 ^a)	56,17 (57,0)	3,72 (3,9)	12,80 (12,6)	52,6	133-136 (134-140 [5])
III	C ₁₄ H ₁₃ CrO ₅ P	344,22 (344 ^a)	48,85 (48,5)	3,81 (4,0)	15,11 (15,0)	32,0	113-115 (114-117 [5])
IV	C ₉ H ₉ CrO ₅ P	282,15 (282 ^a)	38,31 (37,9)	3,93 (4,3)	18,43 (18,4)	42,6	91-93
V	C ₃₀ H ₂₁ CrO ₅ P	544,44 (543,5 ^b)	66,18 (66,3)	3,89 (3,9)	9,55 (9,4)	91,0	119-122
VI	C ₂₅ H ₁₉ CrO ₅ P	482,39 (482 ^a)	62,25 (62,0)	3,97 (3,8)	10,78 (10,9)	82,0	99-102
VII/ VIIa	C ₂₀ H ₁₇ CrO ₅ P	420,32 (420 ^a)	57,15 (57,0)	4,08 (3,8)	12,37 (12,0)	78,0	—
VIII	C ₁₅ H ₁₅ CrO ₅ P	358,25 (358 ^a)	50,28 (49,8)	4,22 (4,2)	14,51 (14,1)	13,9	94-96
VIIIa	C ₁₅ H ₁₅ CrO ₅ P	358,25 (358 ^a)	50,29 (49,9)	4,22 (4,1)	14,51 (14,7)	26,8	89-90

^a Massenspektroskopisch, bez. auf 52Cr. ^b Osmometr. in Benzol. ^c Nicht optimiert.

TABELLE 7
ELEMENTARANALYSEN, AUSBEUTEN UND ZERS.-P. DER KOMPLEXE IX–XV

Nr.	Summenformel	Molmasse Ber. (Gef.)	Analysen (Ber. (Gef.) (%))			% Ausb. ^c	Zers.-P. (°C)
			C	H	Cr		
IX	C ₁₁ H ₂₀ CrO ₄ P ₂	330,22 (330 ^a)	40,00 (39,8)	6,10 (6,0)	15,75 (16,0)	85,4	139–142
X	C ₁₆ H ₂₃ CrO ₄ P ₂	393,30 (393 ^a)	48,86 (48,7)	5,89 (5,9)	13,22 (13,0)	67,2	149–151
XI	C ₂₁ H ₂₆ CrO ₄ P ₂	456,38 (456 ^a)	55,27 (55,0)	5,74 (5,6)	11,39 (11,1)	70,1	175–179
XII	C ₂₁ H ₂₆ CrO ₄ P ₂	456,38 (456 ^a)	55,27 (55,4)	5,74 (5,5)	11,39 (11,3)	65,5	118–121
XIII	C ₃₁ H ₃₂ CrO ₄ P ₂	582,54 (580,6 ^b)	63,92 (64,0)	5,54 (5,7)	8,93 (9,0)	70,0	119–121
XIV	C ₂₆ H ₂₉ CrO ₄ P ₂	519,46 (515,5 ^b)	60,12 (59,8)	5,63 (5,5)	10,01 (10,1)	65,0	123–125
XV	C ₂₁ H ₂₆ CrO ₄ P ₂	456,38 (456 ^a)	55,27 (55,0)	5,74 (5,7)	11,39 (11,2)	73,4	120–123

^a Massenspektroskopisch, bez. auf ⁵²Cr. ^b Osmometrisch in Benzol. ^c Nicht optimiert.

als gelbes Öl an. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ether/Pentan und Trocknen i. Hochvak. Die Trennung des Isomerenpaares VIII/VIIIa kann durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Ether/n-Hexan erreicht werden, wobei VIIIa etwas schwerer löslich ist als VIII. Analysenergebnisse, Ausbeuten und Zers.-P. sind in Tab. 6 aufgeführt.

4.2 Darstellung der *cis*-Tetracarbonylphosphin(phosphoniomethyl)chromat-Komplexe (IX–XV)

Die Lösung von 1 mmol II, III bzw. IV und 1.5 mmol Phosphin in 15 ml Benzol wird bei 60°C 5–6 h gerührt bis die CO-Entwicklung beendet ist und im Infrarotspektrum die Banden der Ausgangskomplexe verschwunden sind. Um überschüssiges Phosphin abzutrennen, wird die Lösung anschliessend mit CH₃J versetzt und 1 h gerührt. Die filtrierte Lösung wird zur Trockne eingengt, der Rückstand mit wenig THF aufgenommen und mit Ether/Pentan überschichtet. Die Produkte scheiden sich bei –20°C in Form gelber Kristalle ab. Zur weiteren Reinigung wird nochmals aus THF/Pentan umkristallisiert. Analysenergebnisse, Ausbeuten und Zers.-P. sind in Tab. 7 aufgeführt.

Dank

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck danke ich herzlich für das stete Interesse an dieser Arbeit und für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Dipl.-Chem. U. Füssel.

Literatur

- 1 L. Knoll und H. Wolff, Chem. Ber., im Druck.
- 2 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber., 106 (1973) 1262.
- 3 F.R. Kreissl und W. Held, Chem. Ber., 110 (1977) 799.
- 4 L. Knoll, J. Organometal. Chem., 148 (1978) C25; K.A.O. Starzewski, H. tom Dieck, K.D. Franz und F. Hokmann, J. Organometal. Chem., 42 (1972) C35.
- 5 L. Weber, J. Organometal. Chem., 131 (1977) 49.
- 6 R. Köster, D. Simić und M.A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem., 739 (1970) 211.
- 7 H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber., 101 (1968) 604.
- 8 H. Fischer, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Werner, Chem. Ber., 107 (1974) 2459.
- 9 F.T. Delbeke und G.P. van der Kelen, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 239.
- 10 M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 94 (1975) 161.
- 11 J.B. Wilford und F.G.A. Stone, Inorg. Chem., 4 (1965) 389.
- 12 H.J. Keller, NMR-Basic Principles and Progress, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- 13 S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 5573.
- 14 H.S. Gutowsky und J. Larmann, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 3815.
- 15 F.R. Kreissl, P. Stückler und E.W. Meineke, Chem. Ber., 110 (1977) 3040.
- 16 L. Knoll, Z. Naturforsch., B, 32 (1977) 1268; L. Knoll, unveröffentlicht.
- 17 E. Fluck und J. Lorenz, Z. Naturforsch., B, 22 (1967) 1095.
- 18 Th.A. Albright, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 2946.
- 19 D.F. Shriver, J. Organometal. Chem., 94 (1975) 259.
- 20 H. Werner und H. Rascher, Helv. Chim. Acta, 51 (1968) 1765.
- 21 D.J. Darensbourg, Inorg. Chem., 18 (1979) 14.
- 22 H. Gäbelein und J. Ellermann, J. Organometal. Chem., 139 (1978) 389.
- 23 W.A. Schenk, J. Organometal. Chem., 139 (1977) C63.
- 24 H. Schmidbaur und R. Franke, Chem. Ber., 108 (1975) 1321.
- 25 H.J. Bestmann und J.P. Snyder, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 3936.
- 26 W. Malisch, D. Rankin und G. Schmidbaur, Chem. Ber., 104 (1971) 145.