

## REAKTIONEN VON PHOSPHOR-YLIDEN MIT ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN

### X \*. DARSTELLUNG VON PHOSPHONIOALKYL-KOMPLEXEN DES TYPUS $\eta$ -AROMAT $M(\text{CO})_2\text{L}$ ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$ ; $\text{L} = \text{Ylid}$ )

LOTHAR KNOLL \*

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln, Greinstr. 6, D-5000 Köln 41 (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 7. Dezember 1979)

#### Summary

The reactions of  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{THF}$  and  $\eta^5\text{-(CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{)Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  with methylene- and benzylidene-phosphoranes yield stable complexes of the type  $\eta\text{-arene}\bar{M}(\text{CO})_2\text{CHR}\dot{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-x}(\text{CH}_3)_x$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $x = 0\text{--}3$ ). The compounds are characterized by their  $^1\text{H}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR, and IR spectra.

#### Zusammenfassung

Die Reaktionen von  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{THF}$  und  $\eta^5\text{-(CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{)Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  mit Methylene- und Benzytidenphosphoranen führen zu den stabilen Komplexen des Typs  $\eta\text{-Aromat}\bar{M}(\text{CO})_2\text{CHR}\dot{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-x}(\text{CH}_3)_x$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $x = 0\text{--}3$ ). Die neuen Komplexe werden anhand ihrer  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{31}\text{P}$ -NMR- und IR-Spektren charakterisiert.

#### 1. Einleitung

In vorangegangenen Untersuchungen konnte von mehreren Arbeitskreisen gezeigt werden, dass Reaktionen von Phosphor-Yliden mit Übergangsmetallverbindungen zu einer Vielfalt von interessanten Substanzen führen. Die schon als klassisch anzusehenden Ylidkomplexe von Metallen positiver Oxidationsstufe [2] weisen eine erstaunliche Stabilität auf und konnten in grosser struktureller Vielfalt dargestellt werden, während Derivate der Metallcarbonyle nur vereinzelt erwähnt wurden [3]. Zwei Reaktionsprinzipien beherrschen dabei die Chemie von Phosphor-Yliden gegenüber den Metallcarbonylen: die Peripheriereak-

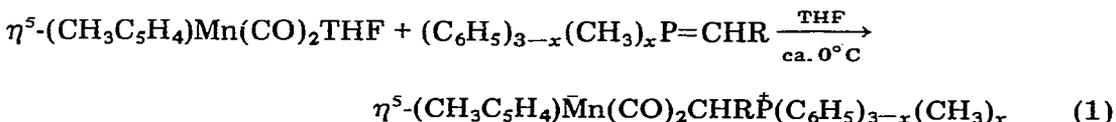
\* IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

tion [4] und die Ligandensubstitution [3d,5]. Die Substitution eines einzähligen Liganden führt zu den Phosphonioalkyl-Komplexen, in denen die Struktureinheit  $L_x\bar{M}CR_2\dot{P}R'_3$  auftritt. Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Komplexe wurde systematisch erst in neuerer Zeit am Beispiel der  $(CO)_5\bar{Cr}CHR\dot{P}R'_3$ -Komplexe untersucht [3d]. In Fortführung dieser Studien interessierte, wieweit die für Alkylkomplexe erstaunliche Beständigkeit auch dann angetroffen wird, wenn zur Delokalisierung der negativen Ladungsdichte nur wenige CO-Liganden zur Verfügung stehen.

## 2. Präparative Ergebnisse

### 2.1 Dicarboxyl-methylcyclopentadienyl(phosphonioalkyl) manganat-Komplexe

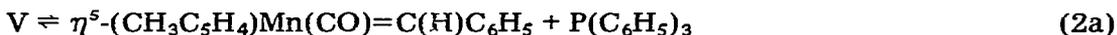
Setzt man photochemisch erzeugtes  $\eta^5-(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2THF$ , die Lösung enthält nach vierstündiger Bestrahlung stets  $\eta^5-(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$ , das jedoch mit Phosphor-Yliden keine Reaktion eingeht, in THF bei ca. 10°C mit den Phosphor-Yliden um (Gl. 1), lassen sich nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohproduktes gelbe Kristalle der Dicarboxyl-methylcyclopentadienyl-manganat-Komplexe I–VIII isolieren.



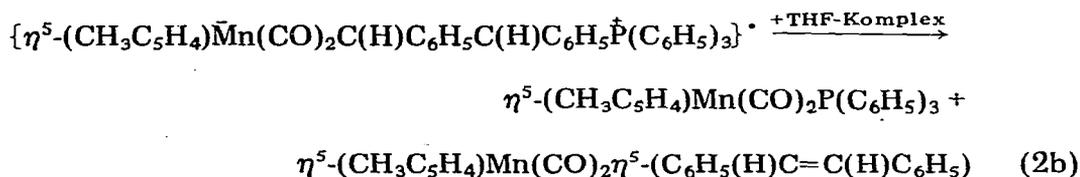
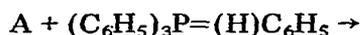
(R = H, I: x = 0; II: x = 1; III: x = 2; IV: x = 3.

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, V: x = 0; VI: x = 1; VII: x = 2; VIII: x = 3)

I–VIII sind in festem Zustand sowie in Lösung gegenüber Sauerstoff wesentlich reaktionsträger als die eingesetzten Ylide. Entsprechend ihrer polaren Struktur sind sie nicht in Pentan, mässig in Ether, gut dagegen in Benzol und polaren Lösungsmitteln löslich. Darüber hinaus erfolgen an ihnen im Gegensatz zu den Pentacarbonyl-chrom-Derivaten der Phosphor-Ylide [3d] beim Erwärmen ihrer Lösungen in Benzol (bis ca. 80°C) in Gegenwart von Phosphanen keine CO-Substitutionen. Der Triphenylphosphonio-benzyl-Komplex V entsteht nach Gl. 1 zu wesentlich geringeren Ausbeuten als seine Analoga. Das Reaktionsprodukt enthält neben V vier in Pentan lösliche Komplexe, von denen  $\eta^5-(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2P(C_6H_5)_3$  isoliert ( $\nu(CO)$ , n-Hexan: 1941 und 1882  $cm^{-1}$  [6]) und  $\eta^5-(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2\eta^2-(trans\text{-}Stilben)$  (authentische Probe:  $\nu(CO)$ , n-Hexan: 1970 und 1915  $cm^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR, Benzol-*d*<sub>6</sub>: 4.52m, 3.58m, 3.11m und 1.29s ppm [7]) nachgewiesen werden können. Der Nachweis des Stilben-Komplexes führt zu der Annahme, dass intermediär ein CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-Carbenkomplex A aufgetreten ist, der allerdings unter den Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen bisher nicht isoliert werden konnte. Als naheliegender Vorschlag für den Reaktionsverlauf bietet sich die Bildung von V (gemäß Gl. 1) an, das mit dem Carbenkomplex A in einem Dissoziationsgleichgewicht steht (Gl. 2a). P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> wird von weiterem THF-Komplex abgefangen, während A von dem Ylid nukleophil am Carben-Kohlenstoff angegriffen wird (Gl. 2b). Der



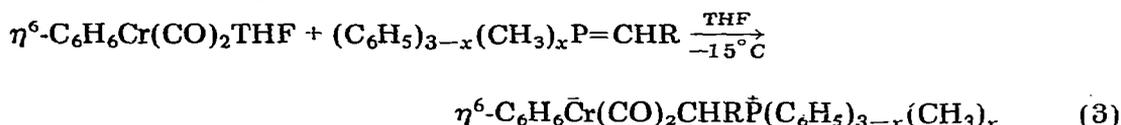
(A)



entstandene Betainkomplex zerfällt, und es entstehen mit weiterem  $\eta^5-(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2THF$  der erwähnte Stilben- sowie der Mangan-triphenylphosphan-Komplex. Das Gleichgewicht (Gl. 2a) lässt sich anhand des IR-Spektrums von V (in  $CH_2Cl_2$ ) nachweisen. Die neben den Banden von V auftretenden  $\nu(CO)$ -Absorptionen von A treten bei der Zugabe von  $P(C_6H_5)_3$  zurück. Andererseits kann V nach dem Einengen der Lösung unverändert isoliert werden. Darüber hinaus weisen sowohl das  $^1H$ - als auch das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (freies  $P(C_6H_5)_3$ ) zweifelsfrei auf eine in Lösung stattfindende Spaltung der C(Ylid)—P-Bindung hin. Die Ausnahmestellung von V innerhalb der vorgestellten Komplexreihe zeigt sich bei der Reaktion mit  $P(CH_3)_3$ . Der Komplex V reagiert schon bei  $0^\circ C$  mit  $P(CH_3)_3$  unter Bildung von VIII, während seine Analoga bis  $80^\circ C$  keine Reaktion zeigen. Die Labilität der C(Ylid)—P-Bindung in V beruht daher wahrscheinlich auf der sterischen Hinderung zwischen dem Ringliganden und der  $\dot{P}(C_6H_5)_3$ -Gruppe. In orientierenden Studien gelang es jedoch bisher nicht, den hier postulierten Carbenkomplex A in reiner Form zu isolieren.

## 2.2 Benzol-dicarbonyl(phosphonioalkyl)chromat-Komplexe

Die Umsetzung von  $\eta^6-C_6H_6Cr(CO)_2THF$  mit Phosphor-Yliden führt gemäss Gl. 3 zu den Komplexen IX—XV.



(R = H, IX: x = 0; X: x = 1; XI: x = 2; XII: x = 3.

R =  $C_6H_5$ , XIII: x = 1; XIV: x = 2; XV: x = 3)

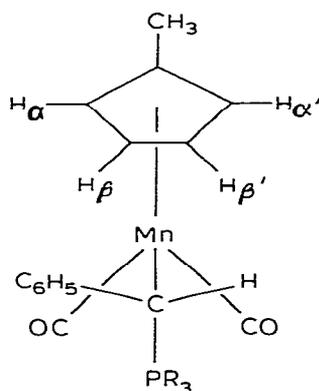
Offenbar aufgrund der starken sterischen Hinderung, die der komplex gebundene Benzolring auf den  $CH(C_6H_5)P(C_6H_5)_3$ -Liganden ausübt, erhält man bei der Umsetzung von Benzylidetriphenylphosphoran gemäss Gl. 3 keinen Ylidkomplex. Die intensiv roten Komplexe IX—XV zeichnen sich durch ihre grosse Stabilität gegenüber Luft aus. In Lösung zerfallen sie jedoch augenblicklich bei Luftzutritt. Ihre Löslichkeiten entsprechen denen der Mangankomplexe I—VIII.

## 3. Spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Spektren der Komplexe des allgemeinen Typs  $\eta$ -Aromat  $M(CO)_2L$  sollten im  $\nu(CO)$ -Bereich zwei intensive Absorptionen aufweisen. Die symmetrische Schwingung tritt bei kleineren, die antisymmetrische bei grösseren Wellen-

zahlen auf. Dieses Absorptionsmuster ist auch für die Spektren der Komplexe I–XV (Tabl. 1 und 2) typisch. Im Vergleich zu den Spektren von  $\eta^5\text{-(CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{)-Mn(CO)}_2\text{P(C}_6\text{H}_5\text{)}_3$  (1941 und  $1882\text{ cm}^{-1}$  [6]) bzw.  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr(CO)}_2\text{P(C}_6\text{H}_5\text{)}_3$  (1900 und  $1846\text{ cm}^{-1}$  [8]) wird eine signifikante niederfrequente Verschiebung der  $A_1$ -Bande um ca.  $50\text{--}60\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die auf die negative Beladung der Zentralmetalle zurückzuführen ist. Mit zunehmender Anzahl der  $\text{CH}_3$ -Substituenten am Phosphor verschiebt sie sich zu kleineren Wellenzahlen. Während der KBr-Pressling von V lediglich zwei  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen in einem Bereich aufweist, der für die Komplexe I–VIII charakteristisch ist, treten in seinem Lösungsmittelspektrum zusätzlich Absorptionen bei  $1969$  und  $1903\text{ cm}^{-1}$  auf. Sie können aufgrund ihrer Lage [9] einem Carbenkomplex A zugeschrieben werden.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1 und 2) der Komplexe I–XV weisen mit je einem Dublett für die  $\text{H(Ylid)}$ - und die  $\text{H(P-CH}_3\text{)}$ -Protonen die für Ylidkomplexe erwarteten Signale im theoretisch geforderten Intensitätsverhältnis auf [3d]. Die Konstanten  $J(\text{P-H}_{\text{Ylid}})$  ähneln mit durchschnittlich  $13\text{ Hz}$  denen der analogen Phosphoniumbromide, was die Strukturähnlichkeit beider Substanzklassen belegt. Die  $^1\text{H}$ -Signale der Cyclopentadienyl-Liganden der Komplexe I–VIII sind entsprechend der negativen Beladung des Mangans gegenüber denen von  $\eta^5\text{-(CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{)Mn(CO)}_3$  ( $\delta\ 4.79\text{ ppm}$  [10]) abgeschirmt. Bei den Phosphoniobenzyl-Komplexen V–VIII tritt darüber hinaus eine Aufspaltung der Ringprotonen in zwei Multipletts auf. Da in  $\eta^5\text{-(CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{)Mn(CO)}_2\text{L}$ -Komplexen die Verschiebungsunterschiede zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen sehr gering sind [11], auch bei den Komplexen I–IV tritt nur ein Multiplett auf, muss die Aufspaltung auf der diastereotopen Beziehung zwischen den  $\alpha$ - und  $\alpha'$ - bzw.  $\beta$ - und  $\beta'$ -Protonen beruhen. Die Tatsache, dass der Ylidkohlenstoff in



den Verbindungen V–VIII und XIII–XV ein Chiralitätszentrum darstellt, äussert sich darüber hinaus im Auftreten von zwei Dubletts für die  $\text{P-CH}_3$ -Substituenten in den Spektren von VII und XIV.

Der im Gleichgewicht neben V in der Lösung vorliegende Komplex  $\eta^5\text{-(CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{)Mn(CO)}_2\text{C(H)C}_6\text{H}_5$  (A) kann anhand der neben den Resonanzen von V auftretenden Signale nachgewiesen werden, die bei der Zugabe von  $\text{P(C}_6\text{H}_5\text{)}_3$  gegenüber denen von V zurücktreten. Im Intensitätsverhältnis von

TABELLE 1

IR-( $\nu$ (CO),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $^1\text{H-NMR}$ -(BENZOL- $d_6$ , REL. EXTERN TMS, ppm) UND  $^{31}\text{P-NMR}$ -SPEKTREN(THF, REL. EXTERN 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ppm) DER KOMPLEXE I-VIII;  $\Delta = \delta$  Komplex -  $\delta$  Salz (DIFFERENZEN DER  $^{31}\text{P-NMR}$ -RESONANZEN VON I-VIII UND DER ANALOGEN PHOSPHONIUMBROMIDE).

	IR-Spektrum	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum		$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum			
		$\delta(\text{CH}_3\text{O}_5)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\delta(\text{CH}-\text{Yld})$ ( $^2J(\text{PH})(\text{Hz})$ )	$\delta(\text{P}-\text{CH}_3)$ ( $^2J(\text{PH})(\text{Hz})$ )	$\delta(^3\text{P})$ $\Delta$	
I	L = $\text{CH}_2^+\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1.65s <sup>a</sup>	3.83m	0.64(d, 12.5)	—	+34.6	13.3
II	L = $\text{CH}_2^+\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	1.69s	4.00m	0.23(d, 12.7)	1.63(d, 12.8)	+31.8	11.7
III	L = $\text{CH}_2^+\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$	1.74s	4.10m	-0.13(d, 13.1)	1.21(d, 13.0)	+32.0	10.9
IV	L = $\text{CH}_2^+\text{P}(\text{CH}_3)_3$	1.73s	4.11m	-0.58(d, 12.6)	0.66(d, 12.4)	+31.4	7.3
V	L = $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>b</sup>	1.65s	4.06m	2.95(d, 13.4)	—	+28.8	7.5
VI	L = $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)^+\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	1.67s	4.06m	2.36(d, 14.9)	2.00(d, 12.5)	+24.1	2.0
VII	L = $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)^+\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$	1.62s	4.04m	1.85(d, 13.9)	1.44(d, 12.4)	+26.0	2.3
VIII	L = $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)^+\text{P}(\text{CH}_3)_3$	1.63s	3.97m	1.28(d, 13.0)	1.33(d, 12.4)	+26.4	0.4

<sup>a</sup> s = Singulett, d = Doublett, m = Multiplett, <sup>b</sup> IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vermessen in Gegenwart von 20%  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt ein weiteres Signal bei  $\delta = -5.9$  ppm (freies  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ).

TABELLE 2

IR-(CO), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>), <sup>1</sup>H-NMR-(BENZOL-d<sub>6</sub>, REL. EXTERN TMS, ppm) UND <sup>31</sup>P-NMR-SPEKTREN(THF, REL. EXTERN 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ppm) DER KOMPLEXE IX-XV; Δ = δ Komplex - δ Salz (DIFFERENZEN DER <sup>31</sup>P-NMR-RESONANZEN VON IX-XV UND DER ANALOGEN PHOSPHONIUMBROMIDE),

η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> L	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum		<sup>31</sup> P-NMR-Spektrum	
	IR-Spektrum	δ(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	δ(CH-Ylid) ( <sup>2</sup> J(PH)(Hz))	δ(P-CH <sub>3</sub> ) ( <sup>2</sup> J(PH)(Hz))
IX L = CH <sub>2</sub> <sup>†</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1845, 1779	4.00s	0.70(d, 12.9)	-
X L = CH <sub>2</sub> <sup>†</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1840, 1773	4.13s	0.31(d, 13.4)	1.67(d, 12.8)
XI L = CH <sub>2</sub> <sup>†</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1837, 1770	4.26s	-0.06(d, 13.9)	1.24(d, 13.0)
XII L = CH <sub>2</sub> <sup>†</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1831, 1767	4.24s	-0.50(d, 12.4)	0.68(d, 12.4)
XIII L = CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>†</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1840, 1775	4.09s	2.45(d, 14.0)	2.09(d, 12.6)
XIV L = CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>†</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1838, 1771	4.13s	1.91(d, 13.1)	1.52(d, 12.6)
XV L = CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>†</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1836, 1770	4.11s	1.31(d, 12.6)	1.46(d, 12.5)
				0.85(d, 12.1)
				δ( <sup>31</sup> P) Δ
				+34.9
				+30.4
				+29.8
				+28.9
				+22.9
				+24.2
				+24.4
				-1.6

1/4/3 finden sich Signale des Carbenprotons bei  $\delta$  15.8s [12], der Ringprotonen bei  $\delta$  4.35m und die der  $\text{CH}_3$ -Protonen bei  $\delta$  1.38s ppm. Unter Berücksichtigung der IR-spektroskopischen Befunde kann somit ausgeschlossen werden, dass der  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ -verbrückte Zweikernkomplex  $(\eta^5\text{-(CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$  vorliegt.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Komplexe I—XV weisen jeweils ein Multiplett auf. Die Resonanzen zeigen im Vergleich zu denen der analogen Phosphoniumbromide eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung auf ( $\Delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Phosphoniumbromid}}$ ), die jedoch mit abnehmender Zahl der Phenylsubstituenten am Phosphor schwächer wird und bei dem Komplex XV sogar in eine Hochfeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz übergeht. Diese Verschiebungen können auf eine Wechselwirkung zwischen den  $d$ -Orbitalen des Metalls mit denen des Phosphors zurückgeführt werden. Aufgrund der relativ hohen negativen Ladungsdichte am Zentralmetall ist diese Wechselwirkung in den beiden vorliegenden Komplexreihen stärker als jene, die in dem System  $(\text{CO})_5\text{CrCHR}'\text{PR}'_3$  erstmals gefunden wurde [3b]. Anhand ihrer Massenspektren (70 eV) kann schliesslich eine zweifelsfreie Entscheidung bezüglich der Zusammensetzung der neuen Komplexe I—VIII getroffen werden. In allen Spektren finden sich die Molekülpeaks, die jedoch vor allem bei den Phenylgruppen-reicheren Verbindungen I, V und VI gegenüber dem Ion  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{MnYlid}]^+$  in weit geringerer relativen Häufigkeit auftreten. Charakteristisch für die Massenspektren der Phosphoniobenzyl-Komplexe des Mangans ist das bevorzugte Auftreten der Ionen  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-PR}_3]^+$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{MnPR}_3]^+$  und  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{MnCH}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ , während in den Spektren der Phosphoniomethyl-Derivate Ionen mit intakten Ylidliganden  $[\text{MnYlid}]^+$  und  $[\text{Ylid}]^+$  häufig sind. Diese Unterschiede unterstreichen die leichte Spaltbarkeit der  $\text{C}(\text{Ylid})\text{-P}$ -Bindung in den Komplexen V—VIII.

#### 4. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und in getrockneten ( $\text{Na/K}$  und  $\text{LiAlH}_4$ ),  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln. IR-Spektren: Modell 397 der Fa. Perkin—Elmer GmbH. NMR-Spektren: Gerät WP 60 der Fa. Bruker-Physik AG. Massenspektren: Gerät CH-5 der Fa. Varian. Die Darstellung der salzfreien Ylide erfolgte nach Literaturangaben [13].

##### 4.1 Darstellung der Komplexe I—VIII

1.00 g (4.59 mmol)  $\eta^5\text{-(CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$  wird in 400 ml THF bei  $-15^\circ\text{C}$  unter Rühren bestrahlt. Nach 4 h tropft man unter Eiskühlung 4.20 mmol Ylid, gelöst in 10 ml THF innerhalb von 30 min zu, destilliert nach 1 h das Lösungsmittel bei ca.  $20^\circ\text{C}$  ab und extrahiert das verbleibende rote Öl mit Pentan. Die Auftrennung des Rückstandes erfolgt durch Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  (neutral, ausgeheizt und  $\text{N}_2$ -gesättigt) bei ca.  $10^\circ\text{C}$ . Das restliche  $\eta^5\text{-(CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$  kann durch Eluieren mit Pentan abgetrennt, die Ylidkomplexe I—VIII durch Eluieren mit Ether isoliert werden. Die etherische Lösung wird auf ca. 5 ml eingengt und mit Pentan überschichtet. I—VIII kristallisieren beim Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  analysenrein.

Die Abtrennung des bei der Darstellung von V anfallenden  $\eta^5\text{-(CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  gelingt chromatographisch durch Eluieren mit Pentan/Ether (4/1).

TABELLE 3

ELEMENTARANALYSEN, AUSBEUTEN UND Fp. DER KOMPLEXE I—XV.

Nr.	Summenformel	Molmasse	Analysen (Gef.(ber.)(%))			Ausbeute (%)	F.p.(°C)
I	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> MnO <sub>2</sub> P	466.40 (466 <sup>c</sup> )	69.4 (69.53)	5.2 (5.19)	11.7 (11.78)	38.5	140—141 <sup>b</sup>
II	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> MnO <sub>2</sub> P	404.53 (404 <sup>c</sup> )	65.0 (65.35)	5.4 (5.48)	13.6 (13.59)	46.8	108—109
III	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> MnO <sub>2</sub> P	342.26 (342 <sup>c</sup> )	60.0 (59.66)	5.9 (5.89)	16.0 (16.05)	37.5	67— 68
IV	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> MnO <sub>2</sub> P	280.19 (280 <sup>c</sup> )	51.4 (51.44)	6.5 (6.47)	19.7 (19.61)	18.3	99—100
V	C <sub>33</sub> H <sub>28</sub> MnO <sub>2</sub> P	542.50 (542 <sup>c</sup> )	73.0 (73.06)	5.2 (5.20)	10.0 (10.13)	10.0	105—106 <sup>b</sup>
VI	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> MnO <sub>2</sub> P	480.43 (480 <sup>c</sup> )	70.3 (70.00)	5.5 (5.45)	11.3 (11.44)	30.6	133—136 <sup>b</sup>
VII	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> MnO <sub>2</sub> P	418.36 (418 <sup>c</sup> )	66.0 (66.03)	5.7 (5.78)	13.2 (13.13)	36.8	122—123
VIII	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> MnO <sub>2</sub> P	356.28 (356 <sup>c</sup> )	60.6 (60.68)	6.2 (6.22)	15.5 (15.42)	45.0	83— 84
IX	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> CrO <sub>2</sub> P	462.45 (460.0 <sup>d</sup> )	70.0 (70.13)	5.0 (5.01)	11.1 (11.24)	24.1	ca. 110 <sup>b</sup>
X	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> CrO <sub>2</sub> P	400.38 (405.0 <sup>d</sup> )	66.0 (66.00)	5.1 (5.29)	13.0 (12.99)	26.7	115—120 <sup>b</sup>
XI	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> CrO <sub>2</sub> P	338.31 (336.5 <sup>d</sup> )	60.1 (60.36)	5.5 (5.66)	15.3 (15.37)	25.0	120—121
XII	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> CrO <sub>2</sub> P	276.24 (275.0 <sup>d</sup> )	52.0 (52.18)	6.1 (6.20)	19.0 (18.82)	16.8	Zers.-P.: ca. 160
XIII	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> CrO <sub>2</sub> P	476.48 (477.0 <sup>d</sup> )	70.5 (70.58)	5.2 (5.29)	11.0 (10.91)	31.2	105—110 <sup>b</sup>
XIV	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> CrO <sub>2</sub> P	414.41 (412.0 <sup>d</sup> )	66.7 (66.66)	5.7 (5.59)	12.5 (12.55)	34.5	121—122
XV	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> CrO <sub>2</sub> P	352.33 (350.0 <sup>d</sup> )	61.3 (61.36)	6.0 (6.01)	14.9 (14.76)	24.3	140—142

<sup>a</sup> Die Ausbeuten sind nicht optimiert. <sup>b</sup> Unter Zersetzung. <sup>c</sup> Massenspektroskopisch. <sup>d</sup> Dampfdruckosmotrisch im Benzol.

Die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen sind in Tab. 3 aufgeführt.

#### 4.2 Darstellung der Komplexe IX—XV

Der nach der 2stünd. Bestrahlung von 1.00 g (4.67 mmol)  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  in 400 ml THF bei  $-30^\circ\text{C}$  entstandene THF-Komplex wird mit 4.20 mmol Ylid versetzt und langsam auf ca.  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Die filtrierte Benzollösung wird auf ca. 10 ml eingengt und mit Ether/Pentan versetzt. Unter Eiskühlung kristallisieren die Komplexe IX—XV aus. Sie können durch nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol/Ether gereinigt werden. Die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen sind in Tab. 3 aufgeführt.

## Dank

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck danke ich für die grosszügige Bereitstellung von Geräten und Materialien sowie für sein stetes Interesse an dieser Arbeit. Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Dipl.-Chem. U. Füssel.

## Literatur

- 1 L. Knoll, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 62.
- 3 (a) K.A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, K.D. Franz und F. Hohmann, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) C35; (b) F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1262; (c) L. Weber, *J. Organometal. Chem.*, **131** (1977) 49; (d) L. Knoll, *J. Organometal. Chem.*, **182** (1979) 77.
- 4 (a) W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer und W.D. Korte, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 2847; (b) L. Knoll, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 814.
- 5 F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E.G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, *Israel J. Chem.*, **10** (1972) 293.
- 6 C. Barbeau, *Canad. J. Chem.*, **45** (1967) 161.
- 7 L. Knoll, unveröffentlicht.
- 8 A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 106.
- 9 E.O. Fischer, R.L. Clough, G. Besl und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 584.
- 10 L.M.C. Shen, G.G. Long und C.G. Moreland, *J. Organometal. Chem.*, **5** (1966) 362.
- 11 H. Egger und A. Nikiforov, *Monatshefte Chem.*, **100** (1969) 483.
- 12 A.J. Hartshorn, M.F. Lappert und K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 348.
- 13 R. Köster, D. Simić und M.A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.*, **739** (1970) 211.