

**DARSTELLUNG, CHARAKTERISIERUNG UND REAKTIVITÄT  
 DER METALLACYCLISCHEN ALKENYLBKTON-KOMPLEXE**  
 $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  
 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, CH}_2\text{OH, (CH}_2)_2\text{Me, (CH}_2)_5\text{Me}$ )

HELMUT G. ALT\* und HEIDI I. HAYEN

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30,  
 D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Juni 1986)

**Summary**

The photoinduced reaction of  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Me}$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) and alkynes  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, CH}_2\text{OH, (CH}_2)_2\text{Me, (CH}_2)_5\text{Me}$ ) yields the metallacyclic alkenylketone complexes  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$  and the isomers  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^1\text{C}(\text{O})\text{Me}]$  (II). Complexes II show high reactivity: they react with  $\text{PMe}_3$  yielding the CO substitution products  $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Cr}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$  ( $\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{H, Ph}$ ) as well as the ylidic metallacyclopropane adduct  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{PMe}_3)\text{HCCHCOMe}$ . The reaction of  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$  with NO gives  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{NO}_2$ ; with ClNO the products formed are  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$  and  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}]_2$ . Complexes II and  $\text{CF}_3\text{COOH}$  or HCl gas release the free alkenylketone  $\text{R}^1\text{HC}=\text{CR}^2\text{COME}$  and the paramagnetic products  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  and  $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$ . Photolysis of II in  $\text{CHCl}_3$  yields  $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$ ,  $\text{H}_2\text{R}^1\text{CCR}^2\text{HCOME}$  and  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ .

**Zusammenfassung**

Die photoinduzierte Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Me}$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) mit Alkinen  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, CH}_2\text{OH, (CH}_2)_2\text{Me, (CH}_2)_5\text{Me}$ ) führt zu den metallacyclischen Alkenylketonkomplexen  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$  und den Isomeren  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^1\text{C}(\text{O})\text{Me}]$  (II). Die Komplexe II zeigen hohe Reaktivität: Sie reagieren mit  $\text{PMe}_3$  einerseits unter CO-Substitution zu  $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Cr}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$  ( $\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{H, Ph}$ ), andererseits unter Addition zum Metallacyclopropankomplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{PMe}_3)\text{HCCHCOMe}$ . Die Umsetzung von  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$  mit NO bzw. ClNO führt zu  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{NO}_2$  bzw.  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$  und  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}]_2$ . Mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  bzw. HCl-Gas können aus II das freie Alkenylketon  $\text{R}^1\text{HC}=\text{CR}^2\text{COME}$  sowie die paramagnetischen Produkte  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  bzw.  $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$  erhalten werden. Die Photo-

lyse der Verbindungen II in  $\text{CHCl}_3$  führt zu  $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$ ,  $\text{H}_2\text{R}^1\text{CCR}^2\text{HCOMe}$  und  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ .

## Einleitung

Wir haben bisher eine Reihe von metallacyclischen Alkenylketon-Komplexen des Typs  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{M}[\overline{\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{R}}]$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $^n\text{Pr}$ ,  $^n\text{Bu}$ ) dargestellt [1] und die Reaktivität dieser Komplexe untersucht [2]. Dabei standen vor allem die W-Derivate im Mittelpunkt unseres Interesses, weil sie sich durch hohe Stabilität auszeichnen. Die Darstellung entsprechender Cr-Derivate blieb auf  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Cr}[\overline{\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}}]$  beschränkt [1d], wobei die  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Verbindung thermisch wesentlich beständiger ist als das  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Derivat. Da in analogen Komplexverbindungen die Bindungsfestigkeit von Chrom-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen kleiner ist als die von Wolfram-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen darf von den Komplexen II auch eine unterschiedliche Reaktivität erwartet werden. In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung weiterer  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\overline{\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}}]$ -Komplexe und deren Reaktivität gegenüber den Substraten  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{ClNO}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{CHCl}_3$ .

## Ergebnisse und Diskussion

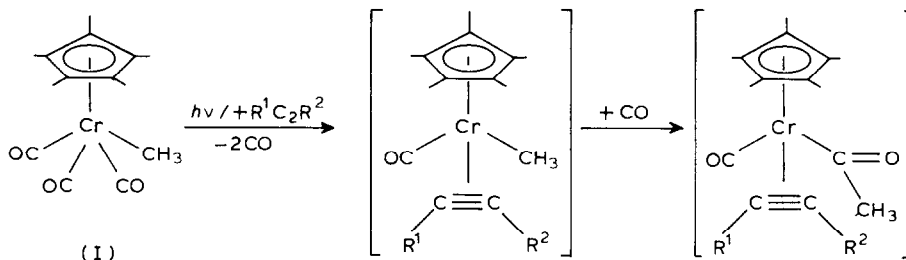
*Darstellung der Alkenylketonkomplexe  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\overline{\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}}]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_2)_2\text{Me}$ ,  $(\text{CH}_2)_3\text{Me}$ )*

Die metallacyclischen Alkenylketonkomplexe IIa–g können durch photoinduzierte Umsetzung der Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Me}$  (I) mit dem jeweiligen Alkin  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$  in Pentanlösung dargestellt werden.

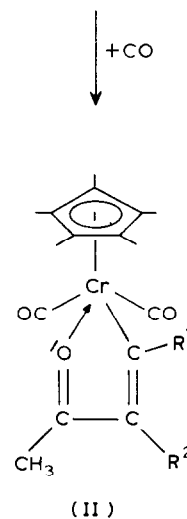
Wir nehmen an, dass bei dieser Reaktion – analog wie bei den W-Derivaten – Alkyl- und Acyl-Acetylenkomplexe als Zwischenverbindungen auftreten, die sich aber aufgrund ihrer hohen Reaktivität spektroskopisch nicht nachweisen oder isolieren lassen. Unsymmetrisch substituierte Alkine können so in den Metallacyclus eingebaut werden, dass der Substituent entweder an  $\text{C}_\alpha$  oder  $\text{C}_\beta$  gebunden ist. Abweichend von den Mo- und W-Verbindungen bevorzugen bei den Cr-Derivaten grosse Substituenten offenbar aus sterischen Gründen die  $\text{C}_\beta$ -Position. Alkine mit zwei sperrigen Substituenten, wie z.B.  $\text{C}_2\text{Ph}_2$ ,  $\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{C}_2(\text{COOH})_2$  oder  $\text{C}_2^t\text{Bu}_2$  ergeben bei der photoinduzierten Umsetzung mit I keine entsprechenden Produkte II, sondern nur die Zweikernkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  und  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ , die auch bei der Photolyse von  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Me}$  in Pentanlösung erhalten werden.

### *Spektroskopische Charakterisierung*

Die IR- und NMR-Lösungsspektren der Komplexe IIa–g (vgl. Tabellen 1 und 2) gleichen sehr stark den bereits ausführlich beschriebenen Spektren der analogen Mo- und W-Verbindungen [1d], so dass hier auf eine detaillierte Interpretation verzichtet wird. In den IR-Spektren der Komplexe IIa–g sind die niedrigen  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden der Ketofunktion ( $1410\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$  in KBr) auffallend, die besonders die mesomeren Grenzstrukturen **B** und **C** betonen.



- ( R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H : IIa ;  
 R<sup>1</sup> = H , R<sup>2</sup> = Me : IIb ;  
 R<sup>1</sup> = Me , R<sup>2</sup> = H : IIb' ;  
 R<sup>1</sup> = H , R<sup>2</sup> = Ph : IIc ;  
 R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>OH , R<sup>2</sup> = H : IIId ;  
 R<sup>1</sup> = H , R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Me : IIe ;  
 R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Me , R<sup>2</sup> = H : IIe' ;  
 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me : II f ;  
 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me : IIg )



Die Grenzstruktur C wird auch durch das Auftreten der stark entschirmten C<sub>α</sub>-Kohlenstoffatome (δ 255–285 ppm) im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gestützt. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wird ersichtlich, dass der Wasserstoff-Substituent an C<sub>α</sub> wesent-

( Fortsetzung s. S. 344 )

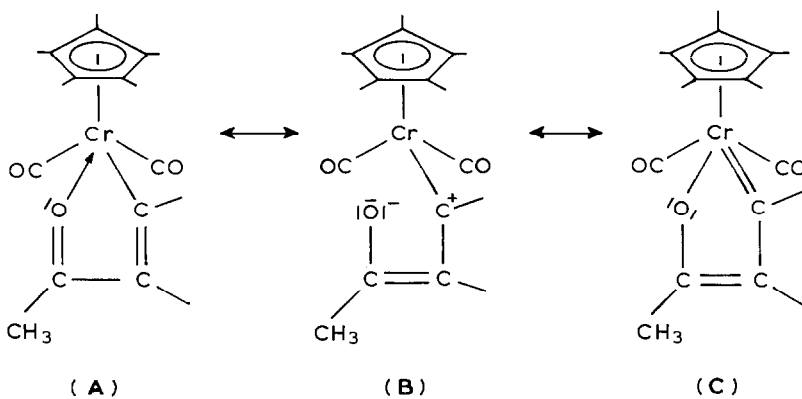


TABELLE 1

IR- UND <sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE Cp\*(CO)<sub>2</sub>Cp[R<sup>1</sup>C=CR<sup>2</sup>C(O)Me] (IIa-g) (d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett, br = breit)

Komplex	IR <sup>a</sup> ν(CO)	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>		MS <sup>c</sup> m/z	Ausbeute (%)	Fp. (°C)
		δ(Cp*)	δ(R <sup>1</sup> C=CR <sup>2</sup> ) [J(HH)]			
Cp*(CO) <sub>2</sub> Cp[HC=CHC(O)Me] (IIa)	1962, 1870	1.64	11.27(d)/6.96(d) [7.9]	312	67	68
Cp*(CO) <sub>2</sub> Cp[HC=CMeC(O)Me] (IIb)	1955, 1885	1.86	11.10.90; Me 2.55	270 (M <sup>+</sup> - 56)	57	71
Cp*(CO) <sub>2</sub> Cp[MeC=CHC(O)Me] (IIb')		1.83	Me 3.07; H 6.85	2.33		
Cp*(CO) <sub>2</sub> Cp[HC=CPhC(O)Me] (IIc)	1960, 1890	1.73	H 11.27; Ph 7.38(m)	2.49	52	88
Cp*(CO) <sub>2</sub> Cp[HOCH <sub>2</sub> C=CHC(O)Me] (IId)	1950, 1883	1.68	CH <sub>2</sub> 2.36; H 7.24 OH 3.65(br)	2.13	16	78
Cp*(CO) <sub>2</sub> Cp[HC=H(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> MeC(O)Me] (IIe)	1950, 1880	1.83	H 10.99 (C11) <sub>2</sub> Me 1.09(m)	2.53	65	ölig
Cp*(CO) <sub>2</sub> Cp[Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C=CHC(O)Me] (IIe')		1.80	H 6.92 (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Me 1.52(m) 1.52(m) 2.21(m) 2.24(m) 2.47(m)	2.27		
Cp*(CO) <sub>2</sub> Cp[MeC≡CMeC(O)Me] (IIf)	1950, 1880	1.62	Me 2.91; 2.75	2.28	384 (M <sup>+</sup> - 56)	75
Cp*(CO) <sub>2</sub> Cp[Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MeC(O)Me] (IIg)	1942, 1870	1.60	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 1.35 (4H) 1.85 (2H) 3.07(m) (2H) Me 1.04(t) [6.1]	2.30	340 (M <sup>+</sup> - 56)	76

<sup>a</sup> In Pentan (cm<sup>-1</sup>), <sup>b</sup> In Aceton-d<sub>6</sub> (ppm), bei 20°C, <sup>c</sup> J in Hz, <sup>d</sup> M<sup>+</sup> bezogen auf <sup>87</sup>Cr.

TABELLE 2

 $^{13}\text{C}$ -NMR-DATEN <sup>a</sup> DER KOMPLEXE  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cf}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$  (IIa–g)

Komplex	$\delta(\text{Cp}^*)$ [ $^1\text{J}(\text{CH})$ ]	$\delta(\text{M}-\text{CO})$	$\delta(\text{C}_\alpha)$ [ $^1\text{J}(\text{CH})$ ]	$\delta(\text{C}_\beta)$ [ $^1\text{J}(\text{CH})$ ]	$\delta(\text{C}_\gamma)$	$\delta(\text{Me})$ [ $^1\text{J}(\text{CH})$ ]	$\delta(\text{R}^1, \text{R}^2)$ [ $^1\text{J}(\text{CH})$ ]
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cf}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ [1d] (IIa)	102.5; 9.7 [127.4]	258.6; 257.8	263.7 [143.6]	129.2 [161.5]	201.4	25.4 [127.4]	–
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cf}[\text{HC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}]$ (IIb)	102.3; 9.7 [127.0]	261.5; 259.7	255.1 [146.5]	135.3	201.6	24.9 [127.9]	Me 19.5 [127.4]
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cf}[\text{MeC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ (IIb')	102.8; 9.5 [127.0]	262.5; 261.5	279.9	130.2 [155.3]	200.8	24.9 [127.9]	Me 33.7 [127.4]
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cf}[\text{HC}=\text{CPhC}(\text{O})\text{Me}]$ (IIc)	102.6; 9.7 [127.0]	257.2	262.5 [142.6]	141.3	199.0	25.8 [127.0]	Ph 143.1 127.3 [158.2] 128.6 [158.2] 126.5 [160.2]
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cf}[\text{HOCH}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ (IIe)	103.1; 9.5 [127.0]	263.8; 262.4	278.5	124.3 [161.1]	202.1	25.5 [126.9]	$\text{CH}_2\text{OH}$ 67.7 [145.5]
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cf}[\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{MeC}(\text{O})\text{Me}]$ (IIe')	101.9; 9.7 [127.0]	262.6; 261.5	255.5 [139.6]	140.7	200.4	23.2 [126.9]	$(\text{CH}_2)_5$ 47.3 [125.0] 32.3 30.3
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cf}[\text{Me}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ (IIe'')	102.5; 9.5 [127.0]	258.8; 257.6	284.7	127.4 [150.4]	200.4	23.2 [126.9]	25.1 24.8 Me 14.4 [125.9]
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cf}[\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}]$ (III)	102.8; 9.6 [126.9]	262.9; 262.7	270.0	134.2	200.1	25.6 [126.9]	Me 13.8 [125.9] 26.4 [126.9]
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cf}[\text{Me}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{MeC}(\text{O})\text{Me}]$ (IIg)	102.7; 9.5 [126.9]	264.5; 263.4	276.1	140.2	201.6	25.4 [127.9]	$(\text{CH}_2)_2$ 48.4 [125.0] 30.5 27.3 22.9 [121.1] Me 15.4 [127.0] 15.0 [127.9]

<sup>a</sup> In Aceton-*d*<sub>6</sub> (ppm), bei –20 °C, J in Hz.

TABELLE 3

IR- UND <sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE III-VIII (d = Dublett, dd = Doppeldublett, m = Multipllett)

Komplex	IR <sup>a</sup>		<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>		MS <sup>c</sup> m/z	Ausb. (%)	Fp. (°C)
	ν(CO)	ν(NO)	δ(Cp*)	δ(R <sup>1</sup> C=CR <sup>2</sup> ) [ν(HH)] [ν(PH)]			
Cp*Cr(CO)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cr[HC=CHC(O)Me] <sup>d</sup> (IIIa)	1840	-	1.54 <sup>e</sup>	6.75(d)/11.41(d) <sup>e</sup> [7.6]	322 (M <sup>+</sup> - 28) 0.98(d) <sup>e</sup> [8.3]	80	-
Cp*Cr(CO)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cr[HC=CPhC(O)Me] <sup>e</sup> (IIIb)	1840	-	1.84	H 11.70 Ph 7.48(m)	436 1.28(d) [7.8]	95	-
Cp*Cr(CO) <sub>2</sub> Cr[(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HCCHCOMe] <sup>e</sup> (IVa)	1870, 1790	-	1.68 <sup>e</sup>	2.07(dd)/0.47(dd) <sup>e</sup> [7.3] [12.7/9.8]	388 1.57(d) <sup>e</sup> [12.4]	10	-
Cp*Cr(NO) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) (V)	-	1770, 1673 <sup>b</sup>	1.73	-	293	64	114
Cp*Cr(NO) <sub>2</sub> Cl (VI)	-	1770, 1673 <sup>b</sup>	1.81	-	282	28	136
[Cp*Cr(NO)Cl] <sub>2</sub> (VII)	-	1640 <sup>b</sup>	-	-	504	27	> 250
(Cp*Cr(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ) (VIII)	1715 <sup>b</sup>	-	-	-	413	100	> 250

<sup>a</sup> In Pentan (cm<sup>-1</sup>). <sup>b</sup> In Aceton-d<sub>6</sub> (ppm), bei 20°C. <sup>c</sup> *f* in Hz. <sup>d</sup> *M*<sup>+</sup> bezogen auf <sup>52</sup>Cr. <sup>e</sup> <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 41.3 ppm. <sup>f</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bei -20°C. <sup>g</sup> <sup>31</sup>P-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ 43.5 ppm. <sup>h</sup> <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 30.2 ppm. <sup>i</sup> In THF. <sup>j</sup> Nicht kristallisierbar.

TABELLE 4  
 $^{13}\text{C}$ -NMR-DATEN <sup>a</sup> DER KOMPLEXE III-VI (d = Dublett)

Komplex	$\delta(\text{Cp}^*)$ [ $^1J(\text{CH})$ ]	$\delta(\text{M-CO})$ { $J(\text{PC})$ }	$\delta(\text{C}_\alpha)$ [ $^1J(\text{CH})$ ] { $J(\text{PC})$ }	$\delta(\text{C}_\beta)$ [ $^1J(\text{CH})$ ] { $J(\text{PC})$ }	$\delta(\text{C}_\gamma)$ { $J(\text{PC})$ }	$\delta(\text{R})$ [ $^1J(\text{CH})$ ]	$\delta(\text{Me})$ [ $^1J(\text{CH})$ ] { $J(\text{PC})$ }	$\delta(\text{PMe}_3)$ [ $^1J(\text{CH})$ ] { $J(\text{PC})$ }
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ (IIIa)	100.0 10.0 [127.0]	267.9(d) {45.0}	273.9(d) [140.6] {7.8}	124.4 [157.2]	190.0(d) {4.8}	-	29.8 [127.0]	14.4(d) [127.0] {18.5}
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Cr}[\text{HC}=\text{CPhC}(\text{O})\text{Me}]$ (IIIb)	100.5 10.0 [126.9]	267.4(d) {43.0}	274.6(d) [139.6] {6.8}	139.5	188.0(d) {6.8}	125.1 [160.1] 128.3 [156.2] 143.1	24.2 [127.0]	14.3(d) [126.9] {20.5}
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[(\text{PMe}_3)\text{HCCHCOMe}]$ (IVa)	97.7 10.1	259.0 264.2(d) {5.7}	28.2(d) {26.3}	25.4(d) {10.8}	206.4(d) {3.9}	-	48.7(d) {5.1}	15.6(d) {61.5}
$\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{NO}_2)$ (V)	113.2 9.2 [129.1]	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ (VI)	113.7 9.3 [128.0]	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> In Aceton- $d_6$  (ppm), bei  $-20^\circ\text{C}$ ,  $J$  in Hz.

lich elektronenärmer ist als der an  $C_\beta$ . Während aber bei den analogen W-Derivaten Substituenten, wie z.B. die Methyl- oder die Phenylgruppe, eindeutig die  $C_\alpha$ -Position bevorzugen, beobachtet man bei den Cr-Verbindungen vom Typ II einen umgekehrten Trend. Wir führen dies auf sterische Faktoren zurück, die durch den  $Cp^*$ -Liganden einerseits und die Grösse des Metalls andererseits vorgegeben sind und die über elektronische Verhältnisse im Ringsystem dominieren. Der räumliche Anspruch des Restes R ist wohl auch der Grund dafür, dass bei der photoinduzierten Umsetzung von I mit 1-Octin,  $HC\equiv C(CH_2)_5Me$ , ein Isomerenverhältnis von 2/3 zugunsten des Isomeren gefunden wird, bei dem der  $(CH_2)_5Me$ -Substituent an  $C_\beta$  gebunden ist. Besonders krass tritt der Unterschied zutage, wenn ein Phenylsubstituent an  $C_\alpha$  oder  $C_\beta$  des metallacyclischen Fünfrings gebunden werden soll: Während beim W-Komplex  $Cp(CO)_2W[PhC\equiv CHC(O)Me]$  der Ph-Rest nur an  $C_\alpha$  zu finden ist, entdeckt man ihn bei  $Cp^*(CO)_2Cr[HC\equiv CPhC(O)Me]$  nur an  $C_\beta$ .

*Umsetzung von  $Cp^*(CO)_2Cr[R^1C=CR^2C(O)Me]$  ( $R^1 = H, R^2 = H, Ph$ ) mit  $PMe_3$  in Lösung*

Aufgrund der mesomeren Grenzstrukturen **B** und **C** darf erwartet werden, dass sich Nucleophile an  $C_\alpha$  der Metallacyclen addieren lassen – so wie dies von Fischerschen Carbenkomplexen bekannt ist [3] – und auch an den zu II analogen Mo- und W-Derivaten beobachtet wurde [2a].

Bei der Umsetzung der Komplexe IIa oder IIc mit  $PMe_3$  werden als Hauptprodukte die CO-substituierten Metallacyclen IIIa und IIIc gebildet. Von den erwarteten ylidischen Metallacyclopropan-Komplexen entsteht nur IVa in untergeordnetem Masse.

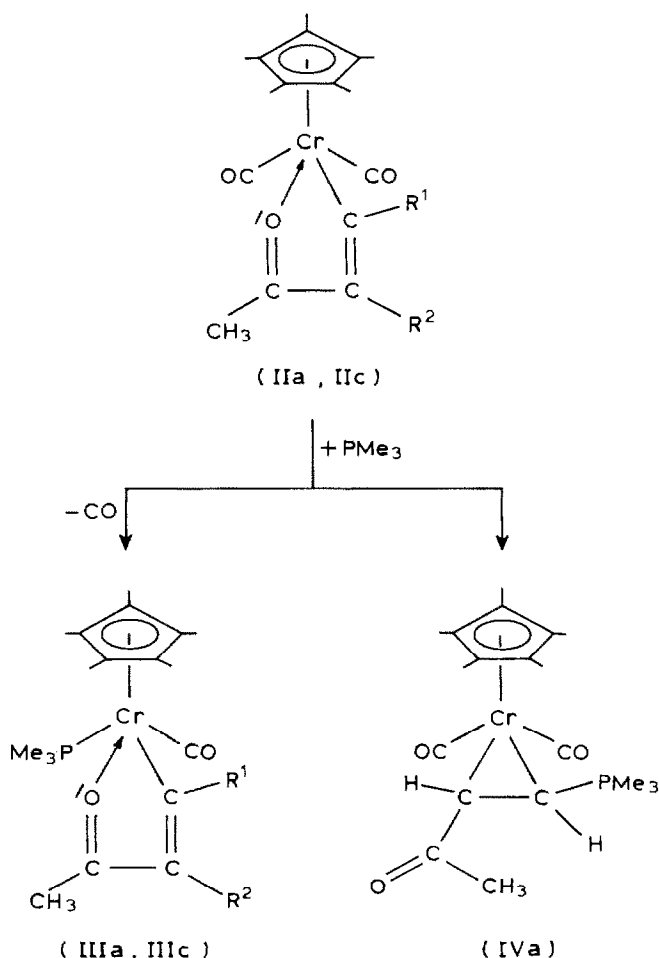
Für diesen unterschiedlichen Reaktionsablauf könnten sterische Gründe ausschlaggebend sein: die zueinander *trans*-ständigen Trimethylphosphonium- und Acetylsubstituenten wirken sich in einem Metallacyclopropan-Komplex sperriger auf den  $Cp^*$ -Liganden aus als ein terminaler  $PMe_3$ -Ligand. Es dürfen aber auch kinetische Gründe für die bevorzugte CO-Substitution von IIa und IIc nicht ausser Acht gelassen werden. Es ist bekannt, dass sich Übergangsmetallcarbonyl-Ylidkomplexe so umlagern können [4], dass der Trimethylphosphoniumsubstituent zum terminalen Liganden umfunktioniert wird.

#### *Spektroskopische Charakterisierung*

Die spektroskopischen Daten von IIIa und IIIc sind denen der Ausgangsverbindungen IIa und IIc sehr ähnlich und begründen die Annahme einer analogen Konstitution (vgl. Tabellen 3 und 4). Die niedrige Lage der  $\nu(CO)$ -Bande bei  $1840\text{ cm}^{-1}$  macht den starken Donorcharakter des  $PMe_3$ -Liganden deutlich. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum gibt sich der Wasserstoff-Substituent an  $C_\alpha$  durch seine starke Entschirmung (11.41 bzw. 11.70 ppm) zu erkennen. Die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen dem  $PMe_3$ -Liganden und  $C_\alpha$  wird auch im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum offenkundig: Sie ist mit 7.8 bzw. 6.8 Hz wesentlich kleiner als die  $^2J(P, C)$ -Kopplung des terminalen CO-Liganden mit dem  $PMe_3$ -Liganden (45.0 bzw. 43.0 Hz).

Der ylidische Metallacyclopropankomplex IVa zeigt ähnliche spektroskopische Charakteristika wie sein W-Analogon [2]: Im IR-Spektrum findet man die Absorptionen der beiden *cis*-ständigen CO-Liganden bei relativ niedriger Energie ( $1870$  und  $1790\text{ cm}^{-1}$ ), da sie an ein Metall mit hoher Elektronendichte koordiniert sind. Die Bande bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  wird der Acetyl-Ketogruppe zugeordnet, die in IVa mit

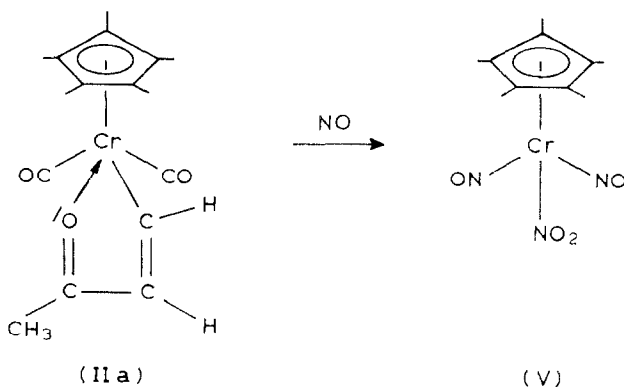




dem Metall nicht mehr in Wechselwirkung tritt. Das  $^{31}\text{P}$ -entkoppelte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die beiden Dreiringwasserstoffatome ein AB-System ( $\delta$  2.07 und 0.47 ppm) mit einer  $^3J(\text{H}, \text{H})$ -Kopplung von 7.3 Hz, die für Cyclopropan-Wasserstoffsubstituenten charakteristisch ist [5]. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erkennt man die beiden CO-Liganden an zwei Signalen bei 259.0 und 264.2 ppm, wobei letzteres schwach als Dublett aufgespalten ist (5.7 Hz). Auffallend ist die Hochfeldverschiebung der beiden Dreiring-Kohlenstoffatome (28.5 und 25.4 ppm), die für eine  $sp^3$ -Hybridisierung und die Metallacyclopropan-Struktur spricht. Ähnliche Werte wurden auch für die Olefinkomplexe  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$  [6],  $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$  [7] und  $\text{Cp}_2\text{MoC}_2\text{H}_4$  [8] gefunden und daher ein hoher Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungsanteil diskutiert.

#### Umsetzung von $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$ mit NO in Lösung

Der Metallacyclus IIa reagiert in Toluollösung augenblicklich mit NO, wobei als Hauptprodukt der Dinitrosyl-Nitrokomplex  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{NO}_2$  (V) entsteht.



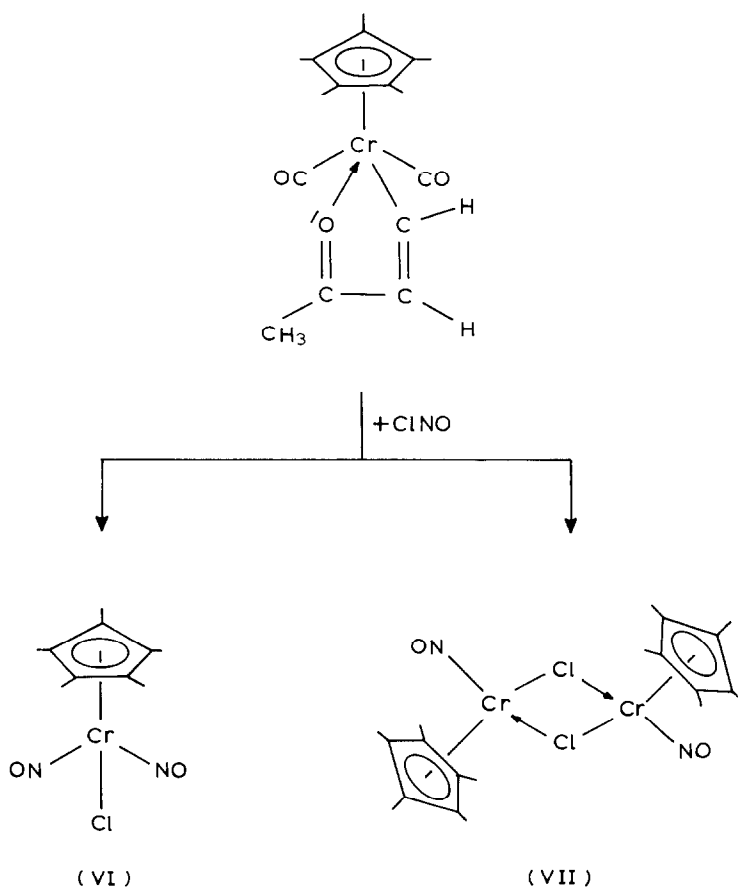
Im Gegensatz zur Umsetzung mit der analogen W-Verbindung wird hier aus dem NO kein Oxoligand gebildet [2b] und der Alkenylketon-Ligand vom Metall abgespalten. Eine organische Komponente liess sich aber weder durch gas-chromatographische noch säulenchromatographische Trennversuche bestimmen. Die Koordination von zwei NO-Liganden an IIa wird durch die Eliminierung beider CO-Liganden und die Öffnung der Cr–O-Bindung des Alkenylketon-Liganden von IIa möglich. Der dabei resultierende Komplex  $\text{Cp}^*(\text{NO})_2\text{Cr}(\text{CH}=\text{CHCOMe})$  könnte über eine  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung oder aber Homolyse der Cr–C-Bindung seinen Alkenylketonliganden eliminieren, und das Fragment  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2]$  könnte mit überschüssigem NO zum Endprodukt V abreagieren. Es gelingt in der Tat derartige Dinitrosyl-Alkenylketonkomplexe zu isolieren [9], wenn die Ausgangsverbindungen II an  $\text{C}_\beta$  des Alkenylketonliganden keinen Wasserstoff-Substituenten tragen.

Die Bildung des Nitroliganden scheint auf einer Übergangsmetallkomplex-induzierten Disproportionierung von NO zu beruhen und wurde bereits an einer Reihe von ähnlichen Nitrosylierungsreaktionen beobachtet [10–12]. Die IR-spektroskopische Charakterisierung von V schliesst einen Nitritoliganden, ONO, aus, da im Festkörperspektrum Absorptionen bei 1360, 1270 und  $790\text{ cm}^{-1}$  auftreten, die eindeutig für Valenz- bzw. Deformationsschwingungen einer  $\text{NO}_2$ -Gruppe sprechen [13]. Der Dinitrosylkomplex V kann auch – ähnlich wie das  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Derivat – durch photoinduzierte Nitrosylierung von  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$  erhalten werden.

#### *Umsetzung von $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ mit Nitrosylchlorid in Lösung*

Neutrale Übergangsmetall-Dicarbonylkomplexe reagieren sehr oft mit Nitrosylchlorid, wobei die beiden CO-Liganden durch einen Nitrosyl- und einen Chloroliganden ersetzt werden [14]. Die Umsetzung von IIa mit ClNO in Methylenechloridlösung führt überraschend unter Eliminierung des Alkenylketon-Liganden zu den Produkten  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$  (VI) und  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})(\text{Cl})_2]$  (VII):

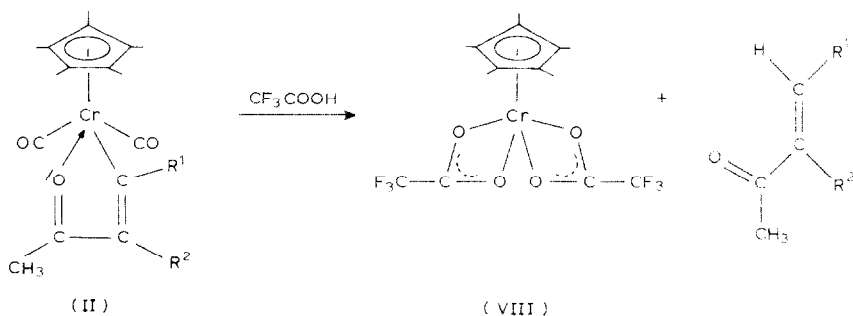
Der Verbleib des Alkenylketonrestes konnte weder durch säulenchromatographische noch gas-chromatographische Auftrennversuche der Reaktionsprodukte geklärt werden. Wir nehmen an, dass bei dieser Reaktion zunächst das erwartete " $\text{Cp}^*(\text{NO})(\text{Cl})\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ " entsteht, dieses aber dann mit weiterem ClNO unter Eliminierung des Alkenylketon-Liganden zu den metall-



organischen Produkten VI und VII abreagiert. Der Alkenylketonrest könnte sich als Chloridverbindung stabilisieren und diese über die olefinische Doppelbindung oligomerisieren bzw. polymerisieren. Auch gezielte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen der Umsetzung von IIa mit ClNO in deuterierten Lösungsmitteln bei  $-40^\circ\text{C}$  erbrachten keinen Hinweis auf organische Reaktionsprodukte. Die Komplexe VI und VII werden – ähnlich wie die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Analoga [16] – auch beim photoinduzierten Abbau der Dicarbonylverbindung  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$  in chlorhaltigen Lösungsmitteln erhalten. Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten von VI (vgl. [15]) sind denen der Komplexe  $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$  [16],  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{X}$  (X = Br, I) [17] und  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})_2\text{Cl}$  [15] sehr ähnlich. Der Zweikernkomplex VII ist paramagnetisch und liefert deshalb im normalen Messbereich keine  $^1\text{H-NMR}$ -Signale. Im IR-Lösungsspektrum findet man eine  $\nu(\text{NO})$ -Absorption bei  $1640\text{ cm}^{-1}$ , die im selben Bereich wie die des Iod-Derivats liegt [17].

*Umsetzung von  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$  mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in Lösung*

Bergman hat am Beispiel der metallacyclischen Alkenylketon-Verbindung  $\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{M}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O})}$  (M = Mo, W) gezeigt, dass sich die Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -



Bindung durch Trifluoressigsäure spalten lässt [18]. Analog reagieren auch die sehr ähnlichen Chrom-Metallacyclen II, wobei das paramagnetische Produkt VIII und das freie Alkenylketon entstehen. Letzteres lässt sich durch Destillation aus dem Produktgemisch abtrennen. Im Gegensatz zu den W-Analogen von II (vgl. [2b]) erfolgt bei dieser Reaktion völlige Decarbonylierung des Ausgangsmaterials.

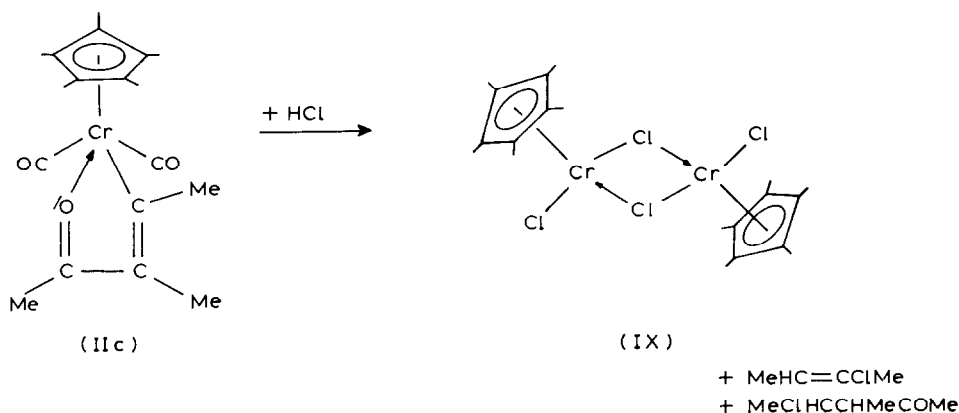
Wir vermuten, dass diese Reaktion durch eine Protonierung am Metall eingeleitet wird, mit der eine synchrone Öffnung der Alkenylketon-Sauerstoff-Chrom-Bindung einhergeht. Eine Übertragung des Wasserstoffs auf  $\text{C}_\alpha$  ermöglicht die Eliminierung des Alkenylketons. Das verbliebene Komplexfragment stabilisiert sich schliesslich durch Abspaltung aller CO-Liganden und Koordination von zwei  $\text{CF}_3\text{COO}$ -Liganden, so dass VIII entsteht. Der Komplex VIII ist auch durch die photoinduzierte Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Me}$  mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in Toluollösung zugänglich. Im Reaktionsgas kann  $\text{CH}_4$  und CO nachgewiesen werden. Die Gegenwart von Alkinen im Reaktionsgemisch beeinflusst die Photoreaktion und die Produktbildung nicht. Im Gegensatz zur Wolframverbindung  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ , die mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  bei Raumtemperatur quantitativ in  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})$  umgewandelt werden kann, findet man bei der thermischen Umsetzung von I mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  keine Reaktion.

Massenspektroskopische und osmometrische Molmassen-Bestimmungen bestätigen eindeutig den monomeren Charakter von VIII. Eine dimere Struktur mit einer schwachen Cr-Cr-Bindung, wie z.B. in  $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$  [19], kann ausgeschlossen werden. Die Koordination von Donorliganden L an VIII, so wie dies für die Addukte  $\text{CpCr}(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{L}$  (L = Tetrahydrofuran, Pyridin) bekannt ist [20], konnte bei VIII der Elementaranalyse zufolge nicht beobachtet werden. Wir vermuten, dass die beiden  $\text{CF}_3\text{COO}$ -Liganden jeweils als  $\eta^2$ -Chelatliganden an das Chrom koordiniert sind und somit eine stabile tetragonal-pyramidale Struktur am Metall ergeben. Die Umsetzung von II mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  eignet sich zur organischen Synthese von Alkenylketonen [21].

#### Umsetzung von $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ und HCl-Gas in Lösung

Wesentlich unselektiver als mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  verläuft die Reaktion der Komplexe II mit gasförmigem HCl.

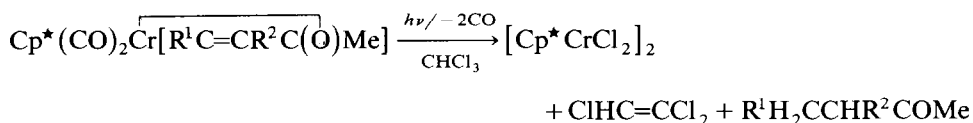
Wir vermuten einen ähnlichen Reaktionsmechanismus wie bei der Umsetzung von II mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , doch überschüssiger Chlorwasserstoff scheint für die Additionsreaktion unter Bildung der partiell chlorierten Ketonverbindung verantwortlich zu sein. Der blaugrüne Zweikernkomplex IX ist stark paramagnetisch und



$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht identifizierbar. Das Massenspektrum von IX zeigt den Molmassenpeak und bestätigt den Zweikerncharakter, der auch von  $[\text{CpCrCl}_2]_2$  [15,22] und den ähnlichen Verbindungen  $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) [23] bekannt ist.

#### Photolyse von $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{Cr}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]}$ in $\text{CHCl}_3$ -Lösung

Es ist bekannt, dass chlorhaltige Lösungsmittel bei der Photolyse von Übergangsmetall-Carbonylkomplexen oft eine entscheidende Rolle spielen, weil sie sich an der Reaktion beteiligen. So führt die Photolyse der dunkelroten Komplexe II in  $\text{CHCl}_3$  in kurzer Zeit zu einer klaren blaugrünen Lösung, die den Komplex IX, das Alkylketon  $\text{R}^1\text{H}_2\text{CCHR}^2\text{COMe}$ , das Olefin  $\text{ClHC}=\text{CCl}_2$  und andere, bislang noch unaufgeklärte Nebenprodukte enthält:



Trichlorethylen bildet sich offenbar aus Bausteinen, die beim Dehydrieren von Chloroform entstehen; es lässt sich auch bei der Sonolyse von  $\text{CHCl}_3$  [24], nicht aber bei der UV-Bestrahlung von reinem  $\text{CHCl}_3$  nachweisen. Im Gegensatz zu den thermischen Umsetzungen von II mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  oder  $\text{HCl}$ , für die wir einen ionischen Mechanismus annehmen, vermuten wir bei der Photoreaktion einen radikalischen Ablauf.

#### Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Schutzgas-Atmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Photolysereaktionen wurde ein Quecksilber-Mitteldruckbrenner Hanovia L 450W verwendet. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Perkin-Elmer 297, die NMR-Spektren an einem FT-Multikern-NMR-Spektrometer JEOL FX 90Q, und die Massenspektren mit einem Varian MAT CH7 Gerät (Elektronenstoss-Ionenquelle IXB), gekoppelt mit einem Varian 3700 Gas-chromatographen (Glaskapillarsäule, belegt mit OV 101), aufgenommen.

Die Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Me}$  wurde nach bekannten Literaturvorschriften [25] dargestellt. Trimethylphosphan nach der Methode von Schmidbauer und Wolfsberger [26]. Weitere verwendete Ausgangsmaterialien waren im Handel erhältlich. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Massenspektren der Reaktionsprodukte wurden in den Tabellen 1 und 3 angegeben. Aufgrund eindeutiger spektroskopischer Resultate und Vergleiche mit bekannten Verbindungen wurde in den meisten Fällen auf eine Elementaranalyse verzichtet.

#### *Darstellung der Komplexe IIa–g*

Allgemeine Vorschrift: ca. 3 mmol  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Me}$  (I) werden in ca. 300 ml Pentan (zur Darstellung von II d in Toluol) gelöst und in Gegenwart des Alkins 45 Min bei Raumtemperatur bestrahlt. Die dunkelrote Reaktionslösung wird über eine mit Kieselgel/Pentan beschichtete Säule chromatographiert. Mit Pentan/Toluol (2/1) wird unumgesetztes Ausgangsmaterial eluiert. Die Komplexe II lassen sich anschliessend mit Diethylether von der Säule waschen. Sie werden aus Pentanlösung bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

#### *Umsetzung von $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\overline{\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}}]$ ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Ph}$ ) mit $\text{PMe}_3$*

Es werden 1 mmol der Ausgangsverbindung II a bzw. II c in 50 ml Pentan gelöst und 0.5 ml  $\text{PMe}_3$  zur Lösung gegeben. Man lässt im Falle von II c die Lösung über Nacht stehen, filtriert über Filterflocken und bringt die klare Lösung zur Trockene. Der Rückstand wird als reines  $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Cr}[\overline{\text{HC}=\text{CPhC}(\text{O})\text{Me}}]$  identifiziert. Die Reaktionslösung von II a wird mehrere Tage bei  $-20^\circ\text{C}$  gehalten, dann zur Trockene gebracht und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt besteht aus einer Mischung von  $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Cr}[\overline{\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}}]$  (III a) und  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\overline{(\text{PMe}_3)\text{HCCHCOMe}}]$  (IV a).

#### *Umsetzung von $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\overline{\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}}]$ mit $\text{NO}$*

Eine Lösung aus 310 mg (1 mmol) II a in 50 ml Toluol wird bei  $-30^\circ\text{C}$  mit NO-Gas behandelt. Man lässt 30 Min bei Raumtemperatur rühren und chromatographiert anschliessend das Produkt über eine Säule, die mit Kieselgel/Pentan beschichtet ist. Mit Diethylether wird das Hauptprodukt  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{NO}_2$  eluiert, das sich aus Diethylether umkristallisieren lässt.

#### *Umsetzung von $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\overline{\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}}]$ mit $\text{ClNO}$*

310 mg (1 mmol) II a werden in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschliessend wird solange ClNO, gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zugegeben, bis im IR-Spektrum die Banden für die terminalen CO-Liganden von II a verschwunden sind. Nach dem Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur werden durch Säulenchromatographie über Kieselgel/Pentan zuerst mit Diethylether der Komplex  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$  (VI), dann mit Methanol  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}]_2$  (VII) isoliert. Beide Produkte können durch Ausfällen aus Pentan gereinigt werden.

#### *Umsetzung von $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\overline{\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}}]$ mit $\text{CF}_3\text{COOH}$*

Eine Lösung aus 310 mg (1 mmol) II a in 50 ml Toluol wird bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 0.2 ml  $\text{CF}_3\text{COOH}$  versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur färbt sich die Reaktionslösung tiefblau. Das Lösungsmittel wird abdestilliert; es enthält das freie Alkenylketon  $\text{CH}_2=\text{CHCOMe}$ . Der Rückstand wird in wenig Toluol aufge-

nommen und über Kieselgel/Pentan chromatographiert. Mit Diethylether als Elutionsmittel erhält man analysenrein  $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ . Gef.: C, 40.91; H, 3.62%.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{O}_4\text{Cr}$  ber.: C, 40.69; H, 3.66%.

*Umsetzung von  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{Cr}[\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}]}$  mit HCl*

340 mg (1 mmol) IIf in 50 ml Tetrahydrofuran werden auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt und mit HCl-Gas behandelt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 30 Min gerührt und anschliessend das Lösungsmittel abdestilliert. Es enthält  $\text{MeHC}=\text{CClMe}$ . Der blaugrüne Rückstand wird zweimal mit wenig Pentan gewaschen, wobei sich  $\text{MeClHCCHMeCOMe}$  löst. Der verbliebene Rückstand wird in wenig Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung in 200 ml Pentan eingetropfelt.  $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$  fällt als analysenreiner dunkelgrüner Niederschlag aus, der nach dem Abgiessen der Mutterlauge im Hochvakuum getrocknet wird.

*Photolyse von  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{Cr}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]}$  ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Me}$ ) in  $\text{CHCl}_3$*

1 mmol des jeweiligen Metallacyclus II wird in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur bestrahlt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung dunkelgrün. Das Lösungsmittel wird abdestilliert; es enthält  $\text{HCIC}=\text{CCl}_2$ , das gaschromatographisch identifiziert wurde. Aus dem blaugrünen Rückstand lässt sich mit Pentan das Alkylketon  $\text{R}^1\text{H}_2\text{CCHR}^2\text{COMe}$  extrahieren, das gaschromatographisch und massenspektroskopisch identifiziert wurde. Der Rückstand wird in wenig THF gelöst und in 200 ml Pentan eingetropfelt. Das ausgefallene  $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$  wird von der Mutterlauge abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- (a) H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 759; (b) H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862; (c) H.G. Alt, M.E. Eichner und B.M. Jansen, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 861; (d) H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- (a) H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235; (b) H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 105.
- K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 907; (b) W.C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.*, 48 (1983) 1.
- H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 1983.
- L.J. Guggenberger, P. Meakin und F.N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5420.
- H.G. Alt und M.E. Eichner, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 78.
- J.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1838; *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1507.
- H.G. Alt, U. Freytag, M. Herberhold und H.I. Hayen, unveröffentlicht.
- M. Rossi und A. Sacco, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 694.
- M. Herberhold und H. Alt, *Liebigs. Ann. Chem.*, (1976) 292.
- B.W. Hames, P. Legzdins und D.T. Martin, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3644.
- O.A. Ilperuma und R.D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6039.
- K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 14 (1975) 319.

- 15 P. Legzdins und D.T. Martin, *Organometallics*, 2 (1983) 1785.
- 16 M. Herberhold, R. Klein und H.G. Alt, *Isr. J. Chem.*, 15 (1976/77) 206.
- 17 P. Legzdins und C.R. Nurse, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 327.
- 18 P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2055.
- 19 R.D. Adams, D.E. Collins und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 749.
- 20 I.L. Eremenko, A.A. Pasynskii, O.G. Volkov, O.G. Ellert und V.T. Kalinnikov, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 235.
- 21 H.G. Alt und H.I. Hayen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 22 F.H. Köhler, R. de Cao, K. Ackermann und J. Sedlmair, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1406.
- 23 A. Vázquez de Miguel, M. Gómer, K. Isobe, B.F. Taylor, B.E. Mann und P.M. Maitlis, *Organometallics*, 2 (1983) 1724.
- 24 A. Henglein und C.H. Fischer, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, 88 (1984) 1196.
- 25 K.A. Mahmoud, A.J. Rest, H.G. Alt, M.E. Eichner und B.M. Jansen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 175.
- 26 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 4 (1974) 149.