

## Reaktive E=C ( *p-p* ) $\pi$ -Systeme

### XII \*. Die strukturisomeren Cycloaddukte aus Perfluor-2-phosphapropen und Isopren als Liganden in M(CO)<sub>5</sub>L-Komplexen (M = Cr, W)

Joseph Grobe\*, Duc Le Van, Wolfgang Meyring, Bernt Krebs  
 und Mechthild Dartmann

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Strasse 8,  
 D-4400 Münster (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. August 1987)

#### Abstract

The reaction of perfluoro-2-phosphapropene F<sub>3</sub>CP=CF<sub>2</sub> (**1**) or of the trimethyltin compound Me<sub>3</sub>SnP(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with isoprene at 20 or 70 °C yields the [2 + 4] cycloadduct **2** as a mixture of two structural isomers (**2a/2b** = 68/32), which differ in the position taken up by the methyl group relative to the hetero atom. To elucidate the structure, the M(CO)<sub>5</sub>L complexes **3a, b** (M = Cr) and **4a, b** (M = W) were prepared, and the crystalline derivatives **3a** and **4a** were isolated and then an X-ray diffraction study of chromium complex **3a** was carried out (space group *Pna*2<sub>1</sub>; *a* 21.182(4), *b* 6.801(5), *c* 10.458(5) Å at -130 °C; *Z* = 4;  $\rho$ (calc) 1.81 g cm<sup>-3</sup>). The structure shows that the ligand in **3a** is 1,2,3,6-tetrahydro-4-methyl-2-difluoro-1-trifluoromethyl-phosphinine (**2a**). Thus the methyl group is bound to ring atom C(5) in the by-product, **2b**. The separation of the isomeric mixtures **3a/3b** or **4a/4b** with subsequent thermolysis of **3a** or **4a** at 350 °C leads to the isolation of pure **2a**. New compounds have been characterized by analytical (C, H) and spectroscopic methods (NMR, IR, MS).

#### Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Perfluor-2-phosphapropen F<sub>3</sub>CP=CF<sub>2</sub> (**1**) bzw. der Trimethylzinnverbindung Me<sub>3</sub>SnP(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Isopren bei 20 bzw. 70 °C entsteht das [2 + 4]-Cycloaddukt **2** als Gemisch zweier Strukturisomere (**2a/2b** = 68/32), die sich in der Position der Methylgruppe zum Heteroatom unterscheiden. Die Klärung

\* XI. Mitteilung siehe Ref. 1.

der Struktur gelingt durch Darstellung der  $M(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexe **3a, b** ( $M = \text{Cr}$ ) bzw. **4a, b** ( $M = \text{W}$ ), Isolierung der kristallinen Derivate **3a** bzw. **4a** und Röntgenbeugungsuntersuchung des Chromkomplexes **3a** (Raumgruppe  $Pna2_1$ ;  $a$  21.182(4),  $b$  6.861(5),  $c$  10.458(5) Å bei  $-130^\circ\text{C}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{ber.})$  1.81  $\text{g cm}^{-3}$ ). **3a** enthält als Ligand das 1,2,3,6-Tetrahydro-4-methyl-2-difluor-1-trifluormethyl-phosphinin (**2a**). Im Nebenprodukt **2b** steht die Methylgruppe folglich am Ringatom C(5). Die Trennung der isomeren Komplexe **3a** und **3b** bzw. **4a** und **4b** wird zur Reinisolierung des Isomeren **2a** durch Thermolyse von **3a** bzw. **4a** bei  $350^\circ\text{C}$  genutzt. Die neuen Verbindungen werden durch analytische (C, H) und spektroskopische Untersuchungen (NMR, IR, MS) charakterisiert.

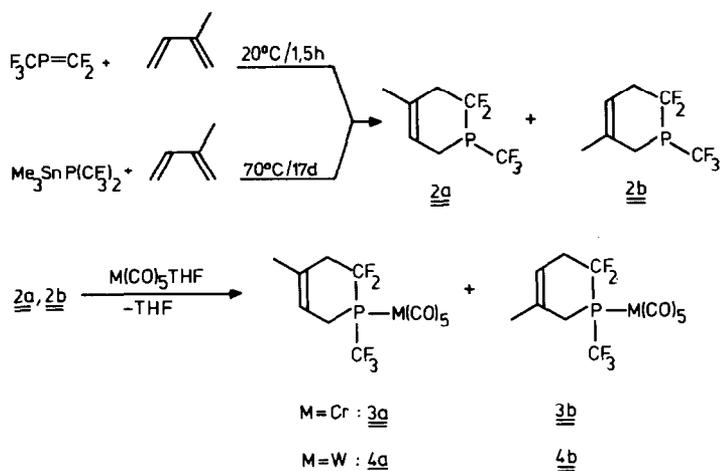
## Einleitung

Diels–Alder-Reaktionen von Phosphaalkenen gewinnen in jüngster Zeit zunehmend an Bedeutung als einfacher Syntheseweg für Phospha-Heterocyclus [2,3]. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Eignung fluorsubstituierter niederkoordinierter  $\text{E}=\text{C}$ -Systeme ( $\text{E} = \text{P, As, S, Se}$ ) [3–5] als Dienophile waren Beziehungen zwischen Molekülstruktur und NMR-Parametern von besonderem Interesse für die Unterscheidung von Isomeren oder Konformeren. Sichere Strukturaussagen liefern Röntgenbeugungsanalysen an Einkristallen. Im Gegensatz zu polaren PC-Doppelbindungen ist bei dem von uns als Dienophil eingesetzten Phosphaalken  $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$  (**1**) [6] keine eindeutige Voraussage über das bevorzugte Reaktionsprodukt bei der Umsetzung mit unsymmetrisch substituierten 1,3-Dienen, z. B. Isopren, möglich. Deshalb wurde die Klärung durch Röntgenbeugung an Einkristallen versucht. Wir berichten hier über die [2 + 4]-Cycloaddition von **1** an Isopren, die Umsetzung des aus zwei Isomeren bestehenden Produktes zu  $M(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen und die Strukturanalyse der in kristalliner Form isolierten Chromverbindung des Hauptproduktes **2a**.

## Darstellung der isomeren [2 + 4]-Cycloaddukte

Setzt man eine 30%ige Chloroformlösung von **1** mit Isopren um, so ist nach etwa 1.5 h bei  $20^\circ\text{C}$  die Cycloaddition gemäss Schema 1 unter Bildung der Strukturisomeren **2a** und **2b** abgeschlossen. Die Identität des Produktes wird durch Elementaranalyse (C, H) sowie durch NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen gesichert. Nach Aussage der  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren liegen die Isomeren im Verhältnis 68/32 vor und unterscheiden sich in der Position der Methylgruppe (4- oder 5-Stellung zum Heteroatom). Die  $^3J(\text{PH})$ -Kopplung von 9.5 Hz für das bevorzugt gebildete Isomere spricht zwar für die Struktur der 4-Methylverbindung, eine eindeutige Zuordnung gelingt jedoch wegen der Komplexität der Spektren (ähnliche  $J$ -Werte und Signalüberlagerungen) nicht. Figur 1(a) macht dies am Beispiel des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums des Isomerengemisches deutlich.

Als alternativer Darstellungsweg für **2** wird die Umsetzung der Trimethylstannyilverbindung  $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$  als Syntheseäquivalent von **1** mit Isopren genutzt [4]. In Einklang mit früheren Ergebnissen fällt bei dieser Reaktion ( $70^\circ\text{C}$ , 17 Tage) das gleiche Isomerengemisch wie bei der direkten Umsetzung von **1** mit Isopren an.



Schema 1

### Umsetzung des Isomerengemisches 2 mit $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )

Diese Untersuchung verfolgte das Ziel, möglichst eines der Isomeren in Form einer kristallinen Komplexverbindung zu erhalten und durch eine Strukturanalyse

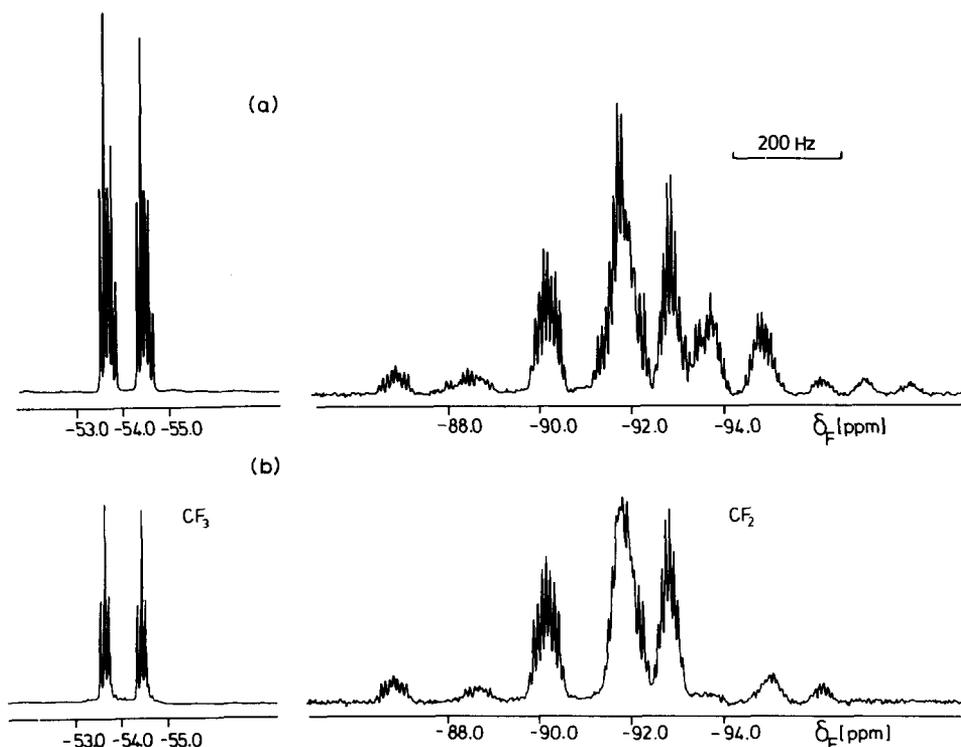


Fig. 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Isomerengemisches  $\underline{\underline{2a}}/\underline{\underline{2b}}$  (a) und der reinen Verbindung  $\underline{\underline{2a}}$  (b).

Beziehungen zwischen NMR- und charakteristischen Strukturparametern abzuleiten.

Bei der Koordination der Isomeren **2a** und **2b** nach dem "Indirekten photochemischen Verfahren" [7] sind keine Unterschiede in der Reaktivität zu verzeichnen. Das erhaltene Produktgemisch aus  $M(\text{CO})_5(\text{L2a})$  und  $M(\text{CO})_5(\text{L2b})$  weist das gleiche Isomerenverhältnis wie die Ausgangsverbindung **2** auf. Dank der Tatsache, dass sich die isomeren Komplexe in ihrer Kristallisationsfähigkeit deutlich unterscheiden, gelingt sowohl für  $M = \text{Cr}$  als auch für  $M = \text{W}$  die Reinisolierung jeweils eines Isomeren, und zwar der Hauptprodukte **3a** und **4a** (Schema 1). Die Nebenprodukte **3b** und **4b** fallen bei Raumtemperatur als farblose Öle an. Damit war die Möglichkeit einer Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen gegeben.

### Röntgenbeugungsuntersuchung von **3a**

In der Kristallstruktur von **3a** liegen  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_3\text{P})$ -Moleküle vor (Fig. 2). Ein Stereobild der Verbindung ist in Fig. 3 wiedergegeben; die Packung der Moleküle im Kristall geht aus Fig. 4 hervor. In Tab. 1 sind die wichtigsten Strukturparameter zusammengefasst.

Die Molekülstruktur beweist die aus den NMR-Daten als wahrscheinlich abgeleitete Position des Methylsubstituenten in 4-Stellung zum P-Atom. Der Komplex besitzt erwartungsgemäss angenähert oktaedrische Struktur, zeigt allerdings gewisse Verzerrungen, die kurz erläutert werden sollen:

(a) Alle zu L *cis*-ständigen CO-Liganden werden von dem sperrigen Phosphan abgestossen, so dass die Winkel  $\text{C}(1)-\text{Cr}-\text{C}(5)$  und  $\text{C}(2)-\text{Cr}-\text{C}(4)$  kleiner als  $180^\circ$  sind. Die Abweichung fällt für den Winkel  $\text{C}(2)-\text{Cr}-\text{C}(4)$  mit  $3.2^\circ$  besonders gross aus, weil sich im Kristall die  $\text{CF}_3$ -Gruppe am Phosphor und die  $\text{C}(2)\text{O}(2)$ -Gruppe direkt gegenüberstehen (Fig. 2).

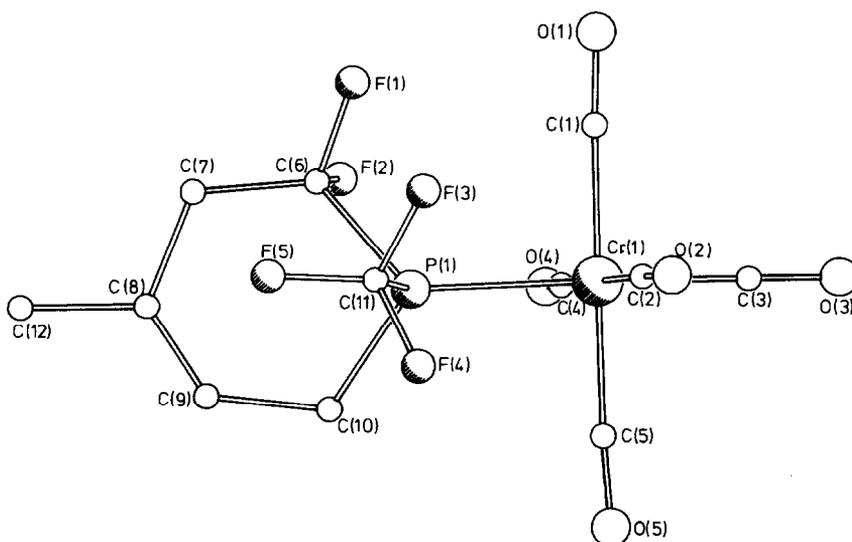


Fig. 2. Molekülstruktur von  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_3\text{P})$  (**3a**).

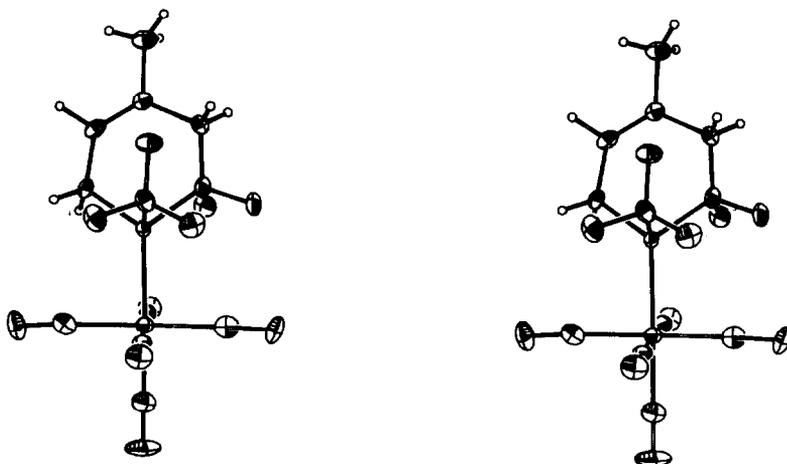


Fig. 3. Stereobild von 3a.

(b) Die Bindungslängen der CO-Gruppen liegen zwischen 1.123(7) und 1.333(7) Å, sind also im Vergleich zu den bisher untersuchten Phosphankomplexen [8] generell verkürzt, ein Befund, der auf die abgeschwächte  $\sigma$ -Donor- und die erhöhte  $\pi$ -Akzeptorstärke des Liganden 2a hinweist. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt in Einklang mit dem synergetischen Bindungsmodell für die *trans*-CO-Gruppe. Eher überraschend ist die kurze C(2)O(2)-Bindung mit 1.123(7) Å; offenbar führt die direkte räumliche Wechselwirkung mit der CF<sub>3</sub>-Gruppe im Kristall nicht nur zu einer Aufweitung des P–Cr–C(2)-Winkels, sondern auch zu einem Abfluss von Elektronendichte aus der Cr–C(2) (*d-d*)  $\pi$ -Rückbindung.

(c) Der CrP-Bindungsabstand liegt mit 2.301(2) Å in der gleichen Größenordnung wie bei dem vor kurzem untersuchten Chromkomplex Cr(CO)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>PS(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)S (2.284 Å) [9] und ist gegenüber der Summe der Kovalenzradien (2.58 Å) stark verkürzt. Dieses Ergebnis spricht für eine hohe  $\pi$ -Acidität des Phosphans 2a. Diese Deutung wird gestützt durch Vergleich der CO-Valenzfrequenzen des Komplexes mit denen von Cr(CO)<sub>5</sub>P(CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>Me<sub>3-n</sub>-Verbindungen [10]; sie entsprechen in etwa denen des Komplexes Cr(CO)<sub>5</sub>PMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. Die Tatsache, dass die Zahl der Banden der Erwartung entspricht, schliesst eine Rotationsbehinderung des Liganden um die

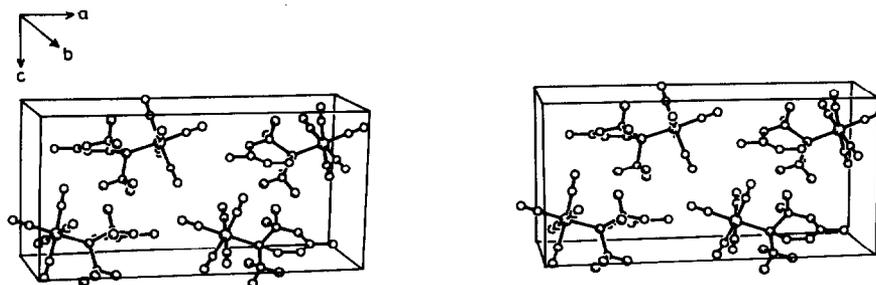


Fig. 4. Stereobild der Elementarzelle von 3a.

Tabelle 1

Die wichtigsten Abstände (Å) und Winkel (Grad) von **2a**

Cr(1)–P(1)	2.301(2)	P(1)–C(6)	1.851(5)
Cr(1)–C(1)	1.908(6)	P(1)–C(10)	1.817(5)
Cr(1)–C(2)	1.910(5)	P(1)–C(11)	1.874(6)
Cr(1)–C(3)	1.870(6)		
Cr(1)–C(4)	1.898(6)	C(6)–C(7)	1.488(7)
Cr(1)–C(5)	1.894(6)	C(7)–C(8)	1.507(7)
		C(8)–C(9)	1.308(7)
C(1)–O(1)	1.133(7)	C(8)–C(12)	1.508(7)
C(2)–O(2)	1.123(7)	C(9)–C(10)	1.489(7)
C(3)–O(3)	1.124(7)		
C(4)–O(4)	1.131(7)		
C(5)–O(5)	1.133(7)		
P(1)–Cr(1)–C(1)	91.6(2)	Cr(1)–C(1)–O(1)	177.4(5)
P(1)–Cr(1)–C(2)	93.6(2)	Cr(1)–C(2)–O(2)	176.9(4)
P(1)–Cr(1)–C(3)	177.0(2)	Cr(1)–C(3)–O(3)	179.5(6)
P(1)–Cr(1)–C(4)	89.6(2)	Cr(1)–C(4)–O(4)	177.0(5)
P(1)–Cr(1)–C(5)	88.9(2)	Cr(1)–C(5)–O(5)	177.1(5)
C(1)–Cr(1)–C(2)	90.8(2)		
C(1)–Cr(1)–C(3)	89.7(2)	Cr(1)–P(1)–C(6)	118.9(2)
C(1)–Cr(1)–C(4)	89.1(2)	Cr(1)–P(1)–C(10)	119.3(2)
C(1)–Cr(1)–C(5)	179.3(2)	Cr(1)–P(1)–C(11)	115.4(2)
C(2)–Cr(1)–C(3)	89.1(2)	C(6)–P(1)–C(10)	98.2(2)
C(2)–Cr(1)–C(4)	176.8(2)	C(6)–P(1)–C(11)	99.5(2)
C(2)–Cr(1)–C(5)	88.6(2)	C(10)–P(1)–C(11)	102.0(3)
C(3)–Cr(1)–C(4)	87.7(3)		
C(3)–Cr(1)–C(5)	89.8(2)		
C(4)–Cr(1)–C(5)	91.5(2)		

CrP-Bindung, wie sie aus der speziellen Orientierung im Kristall gefolgert werden könnte, in Lösung aus.

### Reinisolierung des Isomeren **2a** durch Thermolyse der Komplexe $M(\text{CO})_5(\text{L2a})$ ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ )

Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen erfordert die Retrodienspaltung der Diels–Alder–Addukte des Phosphaalkens **1** Temperaturen oberhalb 450 °C [11]. Da sich Carbonylkomplexe in der Regel bei erheblich niedrigeren Temperaturen zersetzen, bietet sich die Thermolyse der Komplexe **3a** bzw. **4a** oder **3b** bzw. **4b** für die Reingewinnung des Isomeren **2a** bzw. **2b** an. In der Tat wird das Tetrahydro-Phosphinin **2a** bei 350 °C aus den kristallinen Komplexen **3a** und **4a** in reiner Form freigesetzt, so dass nun eine erneute NMR-Untersuchung und damit eine eindeutige Zuordnung der Signale für das Isomeregemisch **2a/2b** möglich ist. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **2a** ist in Fig. 1b wiedergegeben.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Aufarbeitungsschritte erfolgen unter Luftausschluss im Hochvakuum oder unter Inertgas in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln. NMR-

Spektren: Bruker WH 90, Lösungsmittel:  $C_6D_6$ , Standards:  $^1H$ , TMS;  $^{19}F$ ,  $CCl_3F$ ;  $^{31}P$ , 85%  $H_3PO_4$ .  $^1H$ -NMR: 90.02 MHz,  $^{19}F$ -NMR: 84.66 MHz,  $^{31}P$ -NMR: 36.44 MHz. IR: Perkin-Elmer, Typ 683 in Cyclohexan als Lösungsmittel. C/H-Analysen: Perkin-Elmer, C, H, N-Analysator. Für die Darstellung der  $M(CO)_5L$ -Komplexe wird ein "Falling-Film-Photoreaktor" der Firma Otto Fritz GmbH mit einer 700 W Quecksilber-Hochdrucklampe (Original Hanau) verwendet.

*1,2,3,6-Tetrahydro-4(5)-methyl-2-difluor-1-trifluormethyl-phosphinin (Isomerengemisch 2a/2b)*

(a) Eine 30%ige Chloroformlösung des Perfluorosphapropens **1** [12] wird zusammen mit der äquimolaren Menge Isopren in eine Glasampulle kondensiert. Die Mischung wird langsam von  $-196^\circ C$  auf Raumtemperatur gebracht. NMR-Kontrollmessungen zeigen nach 1.5 h vollständige Umsetzung an. Das Produktgemisch wird anschliessend durch fraktionierte Kondensation (Bad-Temperaturen:  $-78$  und  $-196^\circ C$ ) gereinigt. Ansatz: 3 mmol; Ausbeute: 95% d.Th.; Isomerengemisch 68/32 von **2a** und **2b**.

(b) Die Umsetzung des Trimethylstannyl-bis(trifluormethyl)phosphans  $Me_3Sn-P(CF_3)_2$  mit Isopren erfolgt bei  $70^\circ C$  analog zu (a). Nach einer Reaktionszeit von 17 Tagen wird bei einem Ansatz von 5 mmol das Gemisch **2a/2b** in 92%iger Ausbeute erhalten.

**2a**:  $^1H$ -NMR:  $\delta$  4.96 (dm, 1H, HC=C),  $^3J(PH)$  9.5;  $\delta$  2.27 (m, 4H,  $CH_2$ );  $\delta$  1.32 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{19}F$ -NMR:  $\delta$  -54.00 (ddd,  $CF_3$ ),  $^2J(PF)$  68.4,  $^3J(FF)$  7.4;  $\delta$  -89.33 ( $F_A$ ,  $CF_2$ ), -92.43 ( $F_B$ ,  $CF_2$ ),  $^2J(PF_A)$  156.4,  $^2J(PF_B)$  93.0,  $J(AB)$  280.0;  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$  -38.88 (ddq).

**2b**:  $^1H$ -NMR:  $\delta$  4.94 (m, 1H, HC=C),  $\delta$  2.27 (m, 4H,  $CH_2$ ),  $\delta$  1.34 (s, 3H,  $CH_3$ );  $^{19}F$ -NMR:  $\delta$  -54.15 (ddd,  $CF_3$ ),  $^2J(PF)$  68.4,  $^3J(FF)$  7.4,  $\delta$  -91.19 ( $F_A$ ,  $CF_2$ ), -91.19 ( $F_B$ ,  $CF_2$ ),  $^2J(PF_A)$  162.4,  $^2J(PF_B)$  84.4,  $J(AB)$  280.0;  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$  -25.77 (ddq).

Gef.: C, 37.34; H, 3.42.  $C_7H_8F_5P$  ber.: C, 38.53; H, 3.67%.  $M$  (MS) 218 (Basispeak).

*Pentacarbonyl[1,2,3,6-Tetrahydro-4(5)-methyl-2-difluor-1-trifluormethylphosphinin]-chrom(0) (3a, b) bzw. -wolfram(0) (4a, b)*

Die Komplexe **3a, b** bzw. **4a, b** werden nach der "Indirekten photochemischen Methode" dargestellt [7,13]. Die Umsetzung der Phosphane **2a, b** mit den  $M(CO)_5THF$ -Verbindungen lässt sich qualitativ an der Farbänderung der Lösung kontrollieren (Cr-Komplexe: orange  $\rightarrow$  gelb; W-Komplexe: gelb  $\rightarrow$  hellgelb). Nach etwa 24 h werden Lösungsmittel und überschüssiger Ligand (**2a, b**) abkondensiert. Der ölige Rückstand wird durch Sublimation bei  $20^\circ C$  von den unvermeidlichen Anteilen  $M(CO)_6$  befreit. Anschliessend erhöht man die Sublimationstemperatur auf  $40^\circ C$  und erhält zunächst das Isomerengemisch **3a, b** bzw. **4a, b**. Tauscht man nach ca. 1 h den Kühlfinger aus, so schlägt sich bei der weiteren Sublimation ein einheitlicher, kristalliner Feststoff nieder. Durch Umkristallisation aus Pentan werden farblose Kristalle erhalten, die in isomerenreiner Form anfallen (**3a** bzw. **4a**) und zur Röntgenbeugungsuntersuchung geeignet sind.

Ansatz: 2 mmol; Ausbeute: 40% d.Th. (Gemisch **3a, b**); 45% d. Th. (Gemisch **4a, b**).

**3a:**  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  5.0 (dm, 1H, HC=C),  $^3J(\text{PH})$  19.0,  $\delta$  2.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  1.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  -58.11 (ddd, CF<sub>3</sub>),  $^2J(\text{PF})$  62.4,  $^3J(\text{FF})$  8.0,  $\delta$  -92.16 (F<sub>A</sub>, CF<sub>2</sub>), -94.24 (F<sub>B</sub>, CF<sub>2</sub>),  $^2J(\text{PF}_A)$  110.4,  $^2J(\text{PF}_B)$  79.0,  $J(\text{AB})$  287.5;  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$  67.1 (ddq). IR:  $\nu(\text{CO})$  2070 (m, A<sub>1</sub><sup>2</sup>), 1997 (w, B<sub>1</sub>), 1971 (s, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1955 (vs, E) cm<sup>-1</sup>;  $k_1 = 15.92$ ,  $k_2 = 15.99$ ,  $k_i = 0.275$ , [10<sup>2</sup> N m<sup>-1</sup>].

Gef. (**3a, b**): C, 35.18; H, 1.74; C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>F<sub>5</sub>O<sub>5</sub>PCr ber.: C, 35.12; H, 1.95%.  $M$  (MS) 410 ( $M^+$ ; 17.5%).

**3b:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  4.93 (m, 1H, HC=C),  $\delta$  2.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  -58.28 (ddd, CF<sub>3</sub>),  $^2J(\text{PF})$  59.6,  $^3J(\text{FF})$  7.0,  $\delta$  -93.34 (F<sub>A</sub>, CF<sub>2</sub>), -95.42 (F<sub>B</sub>, CF<sub>2</sub>),  $^2J(\text{PF}_A)$  113.6,  $^2J(\text{PF}_B)$  75.0,  $J(\text{AB})$  285.0;  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$  70.20 (ddq).

**4a:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  4.97 (dm, 1H, HC=C),  $^3J(\text{PH})$  18.4,  $\delta$  2.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  -58.71 (ddd, CF<sub>3</sub>),  $^2J(\text{PF})$  68.8,  $^3J(\text{FF})$  8.2,  $\delta$  -93.25 (F<sub>A</sub>, CF<sub>2</sub>), -95.75 (F<sub>B</sub>, CF<sub>2</sub>),  $^2J(\text{PF}_A)$  109.2,  $^2J(\text{PF}_B)$  73.2,  $J(\text{F}_A\text{F}_B)$  280.0;  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$  16.1 (ddq).

IR:  $\nu(\text{CO})$  2076 (m, A<sub>1</sub><sup>2</sup>), 1995 (w, B<sub>1</sub>), 1968 (s, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1955 (vs, E) cm<sup>-1</sup>;  $k_1 = 15.66$ ,  $k_2 = 16.02$ ,  $k_i = 0.292$  [10<sup>2</sup> N m<sup>-1</sup>].

Gef. (**4a, b**): C, 26.82; H, 1.43; C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>F<sub>5</sub>O<sub>5</sub>PW ber.: C, 26.56; H, 1.48%.  $M$  (MS) 542 ( $M^+$  für <sup>184</sup>W, 100%)

**4b:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  4.91 (m, 1H, HC=C),  $\delta$  2.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  -58.66 (ddd, CF<sub>3</sub>),  $^2J(\text{PF})$  68.4,  $^3J(\text{FF})$  7.0/9.0,  $\delta$  -94.37 (F<sub>A</sub>, CF<sub>2</sub>), -97.21 (F<sub>B</sub>, CF<sub>2</sub>),  $^2J(\text{PF}_A)$  110.0,  $^2J(\text{PF}_B)$  72.4,  $J(\text{AB})$  270.0;  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$  13.5 (ddq);  $J(\text{PW})$  262.

#### *Thermische Spaltung der Komplexe 3a bzw. 4a zur Reinisolierung von 2a*

Die Komplexe **3a** bzw. **4a** werden bei ziehender Pumpe (10<sup>-3</sup> Torr) in einer offenen Ampulle rasch in einen auf 350 °C geheizten Ofen gebracht und die Reaktionsprodukte in einer nachgeschalteten Kühlfalle aufgefangen. An den Wänden des Reaktionsrohres scheidet sich ein Metallspiegel (Chrom bei **3a**, Wolfram bei **4a**) ab. Das freigesetzte Kohlenmonoxid wird ständig abgepumpt. In der -196 °C-Falle sammelt sich **2a** neben nicht zersetzten Anteilen der sublimierbaren Komplexe. **2a** lässt sich durch fraktionierte Kondensation leicht von den Vorstufen abtrennen.

Ansatz: 0.5 mmol; Ausbeute an **2a**: 90% d. Th.

#### *Kristalldaten und Strukturbestimmung von (CO)<sub>5</sub>Cr(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>F<sub>5</sub>P) (3a)*

Die Röntgenbeugungsanalyse erfolgte auf einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer an einem auf 140 K gekühlten Kristall mit graphitmonochromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ 0.71069 Å). **3a** kristallisiert orthorhombisch  $Pna2_1$ ,  $a$  21.182(4),  $b$  6.861(5),  $c$  10.458(5) Å;  $V$  1506.6 Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{ber.})$  1.81 g cm<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde nach direkten Methoden (SHELXTL) aus 1142 Reflexen mit  $I > 1.96\sigma(I)$  ermittelt und bis  $R = 3.18\%$  verfeinert. Wichtige Abstände und Winkel sind in Tab. 1 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52695 angefordert werden.

#### **Dank**

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Minister für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie.

**Literatur**

- 1 Mitteilung XI: J. Grobe, D. Le Van und J. Nientiedt, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 984.
- 2 R. Appel, F. Knoch und R. Zimmermann, Chem. Ber., 118 (1985) 814; R. Appel, J. Menzel und F. Knoch, *ibid.*, 118 (1985) 4068; A. Meriem, J.P. Majoral, M. Revel und J. Navech, Tetrahedron Lett., 24 (1983) 1975; Y.Y.C. Yeung Lam Ko und R. Carrié, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 1640; L.N. Markovskii, V.D. Romanenko und L.S. Kachkovskaya, Zh. Obshch. Khim., 55 (1985) 2795.
- 3 J. Grobe und D. Le Van, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 467; J. Grobe und J. Szameitat, *ibid.*, 41 (1986) 974.
- 4 J. Grobe und D. Le Van, Tetrahedron Lett., 26 (1985) 3681.
- 5 J. Grobe und D. Le Van, J. Organomet. Chem., 311 (1986) 37; J. Grobe, D. Le Van und J. Welzel, nachstehende Arbeit.
- 6 J. Grobe, D. Le Van und J. Nientiedt, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 149.
- 7 W. Strohmeier und F.J. Müller, Chem. Ber., 102 (1968) 3609.
- 8 H.J. Plastas, J.M. Stewart und S.O. Grim, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 4326; W.P. Meier, J. Strähle und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem., 427 (1976) 154.
- 9 Diplomarbeit J. Szameitat, Universität Münster, 1984.
- 10 J. Apel, R. Bacher, J. Grobe und D. Le Van, Z. Anorg. Allg. Chem., 453 (1979) 39.
- 11 M. Binnewies, J. Grobe und D. Le Van, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 927.
- 12 J. Grobe und D. Le Van, Angew. Chem., 96 (1984) 716.
- 13 J. Grobe, D. Le Van und J. Szameitat, J. Organomet. Chem., 289 (1985) 341; J. Grobe, D. Le Van und W. Meyring, *ibid.*, 307 (1986) 327.