

Acetylen als Baustein für Carben- und Vinylidenliganden am Chrom *

Helmut G. Alt *, **Heidi E. Engelhardt**

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)

und Alexander C. Filippou

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 8. April 1988)

Abstract

The photo-induced reaction of the $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ ($\text{Ar} = \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$, $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$) complexes with acetylene, C_2H_2 , yields the acetylene complexes $\text{Ar}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ (I). The mesitylene complex, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)$, reacts with various phosphines PR_3 ($\text{R} = \text{Me}$, Et , ^nBu) to give the phosphine complexes $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{PR}_3)$ and the ylide complexes $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[(\text{CHCH}(\text{PR}_3))]$ and $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{C}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2]$. The protonation of $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[(\text{CHCH}(\text{P}^n\text{Bu}_3))]$ with HBF_4 results in the formation of the cationic carbene complex $\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[(\text{CHCH}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3))]\}\text{BF}_4$. The acetylene complexes I add NHMe_2 to give the aminocarbene complexes $\text{Ar}(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2]$.

Zusammenfassung

Die photoinduzierte Umsetzung der Komplexe $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ ($\text{Ar} = \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$, $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$) mit Acetylen, C_2H_2 , führt zu den Acetylen-Komplexen $\text{Ar}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ (I). Die Umsetzung des Mesitylen-Komplexes $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ mit verschiedenen Phosphanen PR_3 ($\text{R} = \text{Me}$, Et , ^nBu) liefert die Phosphan-Komplexe $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{PR}_3)$ und die Ylid-Komplexe $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[(\text{CHCH}(\text{PR}_3))]$ und $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{C}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2]$. Die Protonierung von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[(\text{CHCH}(\text{P}^n\text{Bu}_3))]$ mit HBF_4 führt zum kationischen Carben-Komplex $\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[(\text{CHCH}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3))]\}\text{BF}_4$. Mit

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

NHMe₂ bilden die Acetylen-Komplexe I unter Addition die Aminocarben-Komplexe Ar(CO)₂Cr[C(Me)NMe₂].

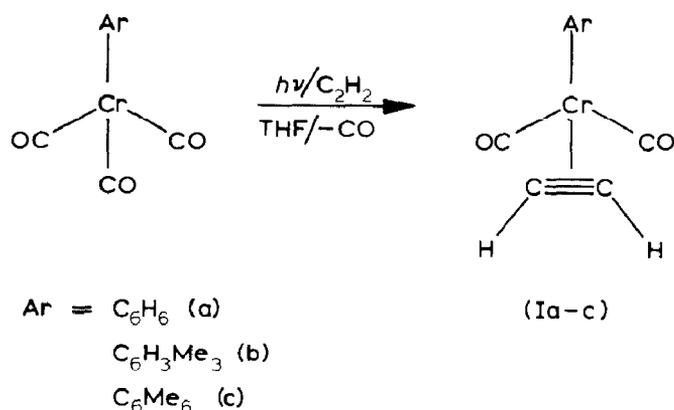
Einleitung

Wir haben kürzlich über die Darstellung der Acetylen-Komplexe Cp'(CO)₂M(C₂H₂) (Cp' = η⁵-C₅H₅, η⁵-C₅H₄Me, η⁵-C₅Me₅; M = Mn, Re) berichtet [1] und deren Reaktivität gegenüber Phosphanen [2] und Aminen [3] untersucht. Erstaunlich war dabei die Tatsache, daß sich diese Nukleophile an den C₂H₂-Liganden addieren lassen, so daß Ylid- sowie Aminocarben-Komplexe resultieren. Um die breite Anwendbarkeit dieser Reaktionen zu prüfen, wählten wir die zu Cp'Mn(CO)₃ isoelektronischen Komplexe ArCr(CO)₃ (Ar = η⁶-C₆H₆, η⁶-C₆H₃Me₃, η⁶-C₆Me₆) als Ausgangsverbindungen. In dieser Arbeit beschreiben wir die Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität der Acetylen-Komplexe Ar(CO)₂Cr(C₂H₂).

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Acetylen-Komplexe Ar(CO)₂Cr(C₂H₂) (I)

Die ersten Alkin-Komplexe des Typs Ar(CO)₂Cr(alkin) wurden von Strohmeier und Mitarbeitern bereits in den 60iger Jahren beschrieben; doch dabei handelte es sich immer nur um substituierte Alkinliganden, wie z. B. Phenylacetylen, Diphenylacetylen oder Acetylendicarbonsäurediethylester [4]. Wir haben nun gefunden, daß die photoinduzierte Umsetzung von ArCr(CO)₃-Komplexen mit C₂H₂ in Tetrahydrofuranlösung unter Substitution eines Carbonylliganden zu den Acetylen-Komplexen Ar(CO)₂Cr(C₂H₂) führt.



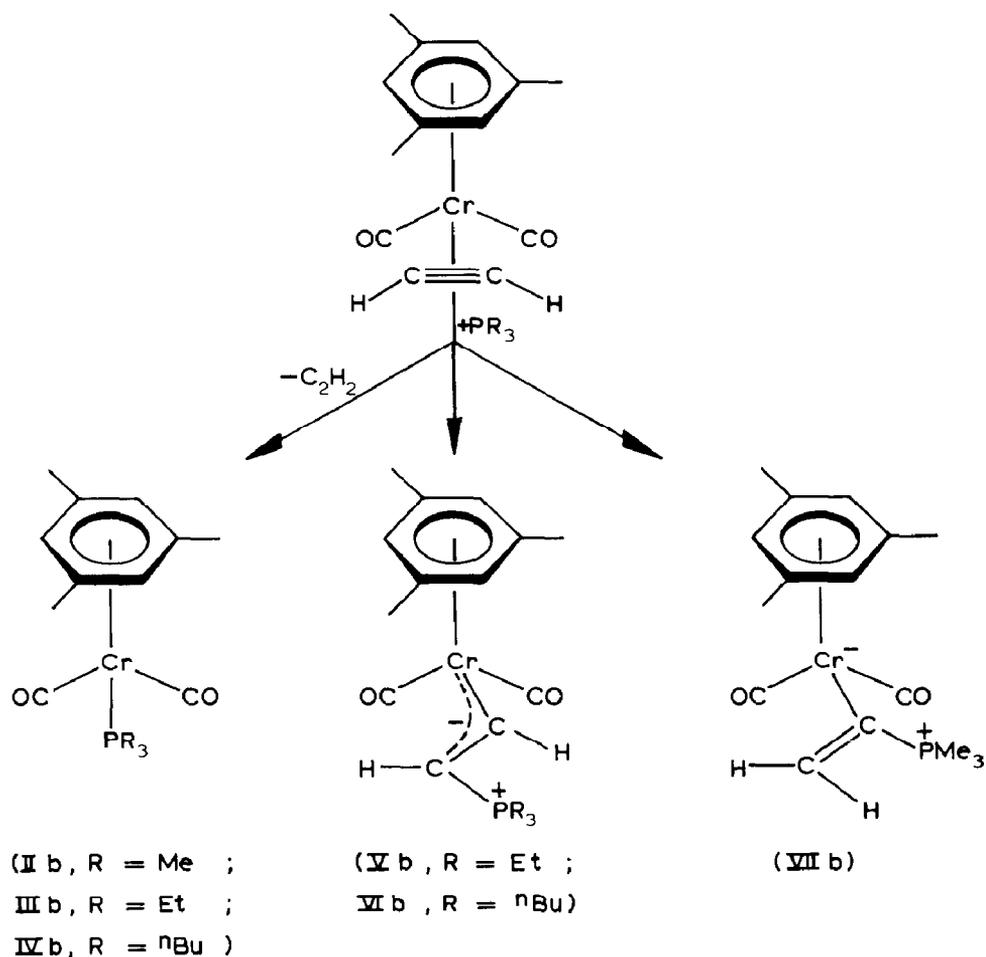
Zweikernkomplexe des Typs Ar₂Cr₂(CO)₃ (vgl. [5]) konnten dabei nicht beobachtet werden. Die Charakterisierung der Komplexe Ia-c gelang eindeutig durch die IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren (vgl. Tab. 1).

Umsetzung des Acetylen-Komplexes η⁶-C₆H₃Me₃(CO)₂Cr(C₂H₂) mit Phosphanen PR₃ (R = Me, Et, ⁿBu)

Der Acetylen-Komplex Ib reagiert bereitwillig mit den Phosphanen PR₃ (R = Me,

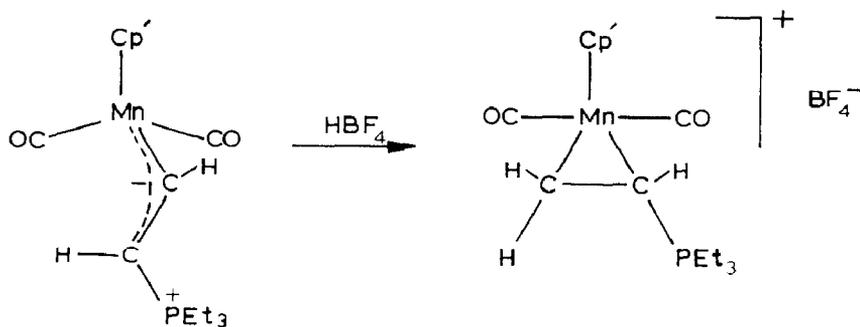
Et, ⁿBu), wobei einerseits unter Substitution des C₂H₂-Liganden die Phosphan-Komplexe $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{PR}_3)$ (IIb–IVb) entstehen (vgl. [6]) und andererseits unter Addition des Phosphans an den C₂H₂-Liganden die Ylid-Komplexe $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{CHCH}(\text{PR}_3)]$ (Vb, VIb) und $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{C}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2]$ (VIIb) gebildet werden. Große Substituenten R am Phosphor begünstigen die Bildung der Ylid-Komplexe vom Typ V und VI.

Die photoinduzierte Umsetzung der Phosphan-Komplexe IIb–IVb mit Alkinen führt überraschenderweise nicht zur Substitution eines Carbonyl- durch einen Alkinliganden, sondern unter Eliminierung des Phosphans zu den Alkin-Komplexen I. Die Umwandlung eines monosubstituierten Alkins in einen Vinylidenliganden wurde bereits früher bei der photoinduzierten Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ beobachtet [7].

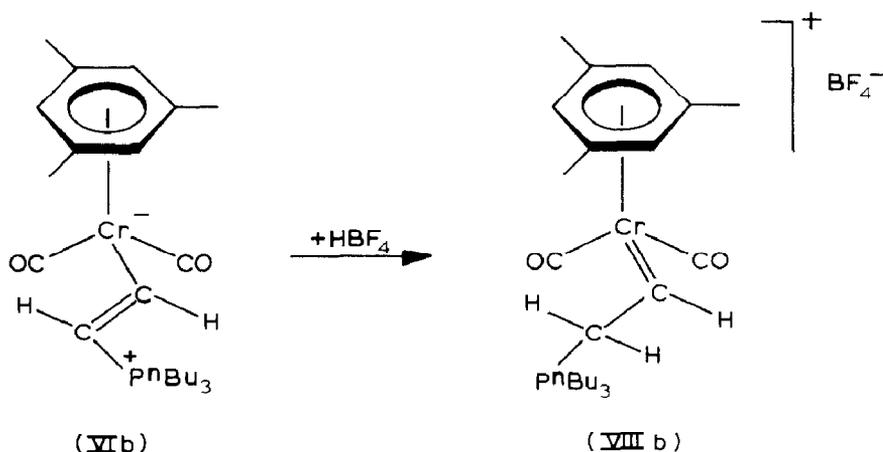


Protonierung des Ylid-Komplexes $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{CHCH}(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$ (VIb) mit HBF_4

Der Ylid-Komplex $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{CHCH}(\text{PEt}_3)]$ kann mit HBF_4 protoniert werden, wobei ein kationischer Manganacyclopropan-Komplex resultiert [8].



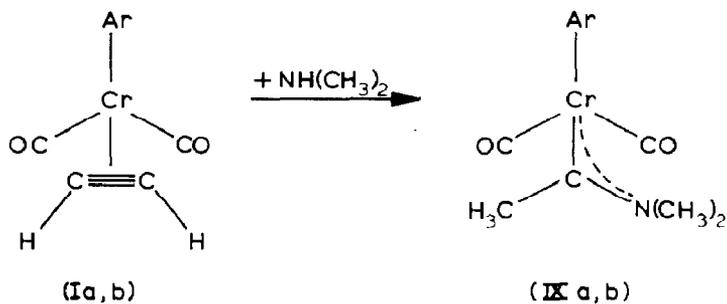
Die Protonierung von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{CHCH}(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$ mit HBF_4 ergibt dagegen den kationischen Carben-Komplex VIIb.



Diese Reaktion spricht für die Annahme einer Ladungskonzentration an dem Kohlenstoffatom der C₂H₂-Einheit in VIb, welches zum Phosphoratom α -ständig ist.

Umsetzung der Acetylen-Komplexe $\text{Ar}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ mit Dimethylamin

Die Acetylen-Komplexe Ia,b addieren Dimethylamin, wobei die Aminocarben-Komplexe $\text{Ar}(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2]$ (IXa,b) resultieren. Derartige Komplexe können nicht durch die Aminolyse der entsprechenden Alkoxy-carben-Komplexe dargestellt werden (vgl. [9]).



Wir vermuten, daß diese Reaktion analog zur Umsetzung von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_2)$ -Verbindungen mit Aminen abläuft, bei der früher ebenfalls Aminocarben-Komplexe erhalten (vgl. [3]) und Vinyliden-Komplexe als Zwischenstufen diskutiert worden sind.

Vergleichbare Intermediate werden auch bei der Darstellung der Carben-Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OR}')\text{CH}_2\text{R}]$ ($\text{R}', \text{R} = \text{Alkyl}$) durch photoinduzierte oder thermische Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Alkinen und anschließender Solvolyse mit Alkohol postuliert [10].

Spektroskopische Charakterisierung und Diskussion

Alle Produkte I–IX lassen sich eindeutig mit Hilfe der IR- und NMR-Spektren charakterisieren.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen I–IX zeigen jeweils zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden (vgl. Tab. 1); die kürzerwellige rührt von der symmetrischen, die längerwellige von der asymmetrischen CO-Valenzschwingung her.

^1H -NMR-Spektren

Die Signale der Wasserstoffsubstituenten (vgl. Tab. 1) am metallgebundenen Kohlenstoffatom liegen stark entschirmt vor und werden bei Vb und VIb bei $\delta = 11.15$ bzw. 11.12 ppm und beim kationischen Carben-Komplex VIIIb bei $\delta = 14.75$ ppm beobachtet. Das Phosphor-entkoppelte ^1H -NMR-Spektrum von VIIIb zeigt für die Protonen des Carbenliganden ein AB_2 -Spinsystem. Dies spricht dafür, daß die beiden Wasserstoffatome an C_β des Carbenliganden homotop sind. Die $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen der Ylidliganden liegen bei 19 Hz, beim kationischen Carben-Komplex VIIIb bei 9 Hz.

^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Signale (vgl. Tab. 2) der C_2H_2 -Liganden von Ia–c findet man im Bereich von 70 ppm, der für Alkine als Zweielektronendonatoren typisch ist (vgl. [1]). Die C_α -Kohlenstoffatome der Ylid-Liganden von Vb und VIb erscheinen bei 258.2 bzw. 257.9 ppm und sind infolge einer $^2J(\text{P},\text{C})$ -Kopplung in Dubletts (15.6 bzw. 17.6 Hz) aufgespalten. Die C_β -Kohlenstoffatome von Vb und VIb hingegen sind deutlich stärker abgeschirmt (98.8 und 100.2 ppm) und die $J(\text{P},\text{C})$ -Kopplungen von 63.0 bzw. 60.5 Hz weisen eindeutig darauf hin, daß der Phosphoniumsubstituent an C_β gebunden ist. Die $^1J(\text{C},\text{H})$ -Kopplung des Carbenkohlenstoffatoms von Vb beträgt 117 Hz und liegt in einem Bereich, der auch bei verschiedenen Alkyliden-Komplexen des Niobs und Tantals gefunden wurde (vgl. [11]). Der Ylid-Komplex VIIb zeigt für die C_2H_2 -Einheit jeweils zwei Dubletts bei 136.2 und 102.7 ppm. Die große $J(\text{P},\text{C})$ -Kopplungskonstante (84.6 Hz) des abgeschirmteren C-Atoms läßt auf die unmittelbare Bindung an den PMe_3 -Substituenten schließen.

Die Carbenkohlenstoffatome von IXa und IXb verursachen Signale bei 295.5 bzw. 295.3 ppm. Das Auftreten von jeweils zwei Me-Signalen für die NMe_2 -Substituenten (41.8 und 41.3 bzw. 41.7 und 41.5 ppm) deutet auf die gehinderte Rotation der NMe_2 -Gruppe um die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Bindungsachse bei -20°C hin.

Tabelle 1

IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - und MS-Daten, sowie Ausbeute- und Schmelzpunktbestimmungen

Verbindung	IR ^a		$^1\text{H-NMR}$ ^b		$^{31}\text{P-NMR}$ ^c		MS ^d	Ausb. (%)	Fp. (Zers.) (°C)
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}_2\text{H}_2)$	$\delta(\text{Ar})$ [J(P,H) Hz]	$\delta(\text{PR}_3)$ [J(P,H) Hz] { J(H,H,H) Hz }	$\delta(\text{C}_2\text{H}_2)$ bzw. $\delta[\text{CHCH}(\text{PR}_3)]$ $\delta[\text{C}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2]$ $\delta[\text{CHCH}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]$ $\delta[\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2]$	$\delta(\text{PR}_3)$ [J(P,H) Hz] { J(H,H,H) Hz }			
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	1967,1889		5.66	–	–	–	f	f	f
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	1957,1881		5.21, 2.18	–	–	–	f	f	f
$\text{C}_6\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	1947,1864		2.23	–	–	–	f	f	f
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ (Ia)	1913,1857		5.36	–	5.57	–	n.b.	36	n.b.
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ (Ib)	1904,1841		5.12, 2.02	–	5.73	–	254	50	(53)
$\text{C}_6\text{Me}_6(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ (Ic)	1893,1828		2.10	–	5.29	–	296	54	(95)
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{PMe}_3)$ (IIa)	1922,1822		4.92[2.4]	1.35(d)[8.1]	–	46.0	262	18	106
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{PMe}_3)$ (IIb)	1874,1819		4.57[2.0], 2.08	1.30(d)[7.6]	–	44.4	304	18	82
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{PEt}_3)$ (IIIb)	1872,1819		4.52[1.7], 2.09	1.56(dq)[7.6]{7.1}	–	73.2	346	31	78
				0.99(dt)[14.4]{7.1}					
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{P}^n\text{Bu}_3)$ (IVb)	1872,1819		4.48[1.5], 2.10	1.35(m), 0.89(m)	–	66.2	430	35	62

$C_6H_3Me_3(CO)_2Cr[CHCH(PEt_3)]$ (Vb)	1855,1795	4.06,1.91	2.16(dq)[9.5]{7.3} 1.11(dt)[17.0]{7.3}	11.15(dd)[32.2] {19.2} 5.87(dd) [42.4]{19.2}	10.6	372	9	120
$C_6H_3Me_3(CO)_2Cr[CHCH(P^nBu_3)]$ (VIb)	1855,1796	4.05,1.91	1.44(m),0.90(m)	11.12(dd)[32.7] {19.3} 5.90(dd) [43.5]{19.3}	4.9	456	24	117-119
$C_6H_3Me_3(CO)_2Cr[C(PMe_3)CH_2]$ (VIIb)	1853,1778	4.07,1.87	1.69(d)[12.7]	6.58(dd)[3.9] {41.5} 6.13(dd) [3.9]{73.2}	13.6	330	53	104
$\{C_6H_3Me_3(CO)_2Cr[CHCH_2$ (P ⁿ Bu ₃)] $\}BF_4$ (VIIIb)	1913,1839	6.04,2.14	1.49(m),0.98(m) 0.90(m)	14.75(dt)[12.5] {9.0} 4.24(dd) [17.2]{9.0}	31.1	457 (Kation)	n.b.	n.b.
$C_6H_6Cr(CO)_2[C(Me)NMe_2]$ (IXa)	1879,1822	4.63	-	3.93,3.26,2.71	-	257	35	(153)
$C_6H_3Me_3Cr(CO)_2[C(Me)NMe_2]$ (IXb)	1866,1816	4.08,1.98	-	3.96,3.29,2.66	-	299	69	127

^a ν (cm⁻¹), in THF-Lösung. ^b δ (ppm) in Aceton-*d*₆, bei -20 °C, rel. Restprotonensignal (2.04). ^c δ (ppm) in Aceton-*d*₆, bei -20 °C, rel. ext. H₃PO₄. ^d Molekülion *m/z* bez. auf ⁵²Cr. dd = Doppeldoublett, dt = Doppeltriplett, dq = Doppelquartett, n.b. = nicht bestimmt, da zu labil, oder nicht analysenrein. f = nicht bestimmt, weil bekannt.

Tabelle 2

¹³C-NMR-Daten der Ausgangsverbindungen und der Produkte I–IX

Verbindung	¹³ C-NMR-Daten ^a			
	δ(Ar) [J(C,H) Hz]	δ(CO) [J(P,C) Hz]	δ(PR ₃) [J(P,C) Hz]	δ(C ₂ H ₂) [J(C,H) Hz] {J(P,C) Hz}
C ₆ H ₆ Cr(CO) ₃	95.1[174.4]	234.4	–	–
C ₆ H ₃ Me ₃ Cr(CO) ₃	112.9/93.2/20.5	235.3	–	–
C ₆ Me ₆ Cr(CO) ₃	107.9/17.1	222.9	–	–
C ₆ H ₆ (CO) ₂ Cr(C ₂ H ₂) (Ia)	96.1	229.3	–	66.4
C ₆ H ₃ Me ₃ (CO) ₂ Cr(C ₂ H ₂) (Ib)	110.8/96.1[170.1] 20.0[128.2]	248.5	–	71.7[238.5/32.0]
C ₆ Me ₆ (CO) ₂ Cr(C ₂ H ₂) (Ic)	132.0/108.3/16.6	250.1	–	75.9
C ₆ H ₆ (CO) ₂ Cr(PMe ₃) (IIa)	88.5	240.2[22.2]	22.1[23.1]	–
C ₆ H ₃ Me ₃ (CO) ₂ Cr(PMe ₃) (IIb)	104.8/88.4/20.9	241.6[22.5]	22.4[22.5]	–
C ₆ H ₃ Me ₃ (CO) ₂ Cr(PEt ₃) (IIIb)	104.8/81.1/21.0	242.8[20.5]	21.5[19.6]8.1	–
C ₆ H ₃ Me ₃ (CO) ₂ Cr(P ⁿ Bu ₃) (IVb)	103.9/87.8/21.1	242.4[21.4]	28.8(d)[13.7],27.7(d)[11.7] 25.1(d)[9.8],14.1	–
C ₆ H ₃ Me ₃ (CO) ₂ Cr[CHCH(PEt ₃)] (Vb)	104.0/86.6[170.9] 21.0[126.9]	244.7	14.2(d)[51.8] 5.8(d)[4.9]	258.2(d)[15.6][117.2] 98.8(d)[63.0][180]
C ₆ H ₃ Me ₃ (CO) ₂ Cr[CHCH(P ⁿ Bu ₃)] (VIb)	103.9/86.6/21.0	244.7	24.4(d)[18.6],24.1(d)[3.9] 21.7(d)[50.8],13.8	257.9(d)[17.6] 100.2(d)[60.5]
C ₆ H ₃ Me ₃ (CO) ₂ Cr[C(PMe ₃)CH ₂] (VIIb)	104.7/86.2/20.8	245.3	12.3(d)[55.5]	136.2(d)[4.3] 102.7(d)[84.6]
C ₆ H ₆ Cr(CO) ₂ [C(Me)NMe ₂] ^b (IXa)	89.1	239.1	–	295.5/51.9/41.8/41.3
C ₆ H ₃ Me ₃ Cr(CO) ₂ [C(Me)NMe ₂] (IXb)	105.9/86.5/20.6	239.6	–	295.3/51.9/41.7/41.5

^a δ(ppm) in Aceton-d₆ bei –20 °C, rel. Lösungsmittelsignal (δ 29.8). ^b bei 20 °C (bei –20 °C: Koaleszenztemperatur).

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ -Komplexe erfolgte nach bekannten Vorschriften [12,13]. Ausbeutebestimmungen, Schmelzpunktangaben, sowie die massenspektroskopischen Daten der jeweiligen Produkte sind in Tab. 1 angegeben. Die spektroskopische Charakterisierung wurde mit folgenden Instrumente durchgeführt: IR: Perkin-Elmer 983G; NMR: JEOL FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT CH7.

Darstellung der Komplexe $\text{Ar}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ (Ia-c)

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol der entsprechenden $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ -Verbindung wird in ca. 200 ml Tetrahydrofuran gelöst, und die gelbe Lösung wird unter Durchleiten von Acetylen mit einem Quecksilbermitteldruckbrenner (Hanovia L 450W) 25 min lang bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit ca. 100 ml Pentan aufgenommen, die rote Lösung über Filterflocken filtriert und bei -78°C zum Kristallisieren des Produkts stehengelassen. Nach dem Abgießen der Mutterlauge werden die roten Kristalle im Hochvakuum getrocknet.

Darstellung der Komplexe $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{PR}_3)$ (IIb-IVb), $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{-Cr}[\text{CHCH}(\text{PR}_3)]$ (Vb, VIb) und $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{C}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2]$ (VIIb)

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol der entsprechenden Ausgangsverbindung $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ wird in ca. 200 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die gelbe Lösung wird unter Durchleiten von Acetylen ca. 25 min lang bestrahlt. Anschließend wird die rote Lösung über Filterflocken filtriert und mit einem Überschuß des jeweiligen Phosphans (0.1 ml) versetzt. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen. Im Falle der Umsetzung mit PMe_3 bzw. PEt_3 gehen bei der Extraktion des Rückstands mit Pentan die Komplexe IIb und IIIb in Lösung und können anschließend durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Pentan/Toluol (1/1) als mobile Phase) gereinigt werden. Eine weitergehende Extraktion des noch verbliebenen Rückstands mit Toluol liefert im Falle der Umsetzung mit PMe_3 den Ylid-Komplex VIIb und im Falle der Umsetzung mit PEt_3 den Ylid-Komplex Vb. Bei der Umsetzung von Ib mit P^nBu_3 und der anschließenden Extraktion des Rückstands mit Pentan gehen sowohl der Phosphan-Komplex IVb als auch der Ylid-Komplex VIb in Lösung. Bei der fraktionierten Kristallisation scheidet sich bei -30°C zuerst VIb in Form von orangefarbenen Kristallen ab. Der Phosphan-Komplex IVb bleibt in Lösung und kann durch Säulenchromatographie gereinigt werden. VIIb: Gef.: C, 57.44; H, 7.00; O, 10.19; Cr, 15.29; $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PCr}$ (330.33) ber.: C, 58.18; H, 7.02; O, 9.69; Cr, 15.74%.

Darstellung von $\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{CHCH}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)]\}\text{BF}_4$ (VIIIb)

0.23 g (0.5 mmol) VIb werden in ca. 100 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.3 ml (ca. 1.7 mmol) einer 50%igen Lösung von HBF_4 in Diethylether versetzt. Dabei fällt sofort ein hellgrüner Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Ether im Vakuum getrocknet wird.

Darstellung der Komplexe $\text{Ar}(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2]$ (IXa,b)

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol des jeweiligen $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ -Komplexes wird, wie vorher beschrieben, in den entsprechenden C_2H_2 -Komplex überführt. Die rote

Tetrahydrofuranlösung, die I enthält, wird mit 2 mmol Dimethylamin versetzt. Nach etwa 4 h hat sich bei Raumtemperatur die Farbe der Lösung nach gelb geändert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit Pentan extrahiert, die gelbe Lösung auf das halbe Volumen eingeeengt und zur Kristallisation des Produkts auf Trockeneis gestellt. Nach dem Abgießen des Lösungsmittels wird das gelborange Produkt im Vakuum getrocknet. IXa: Gef.: C, 55.44; H, 5.71; N, 5.30. $C_{12}H_{15}NO_2Cr$ (257.25) ber.: C, 56.03; H, 5.88; N, 5.44%. IXb: Gef.: C, 59.72; H, 7.11; N, 4.62. $C_{15}H_{21}NO_2Cr$ (299.33) ber.: C, 60.19; H, 7.07; N, 4.68%.

Dank

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

Literatur

- 1 H.G. Alt und H.E. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) 235.
- 2 H.G. Alt, H.E. Engelhardt und E. Steinlein, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 227.
- 3 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, E. Steinlein und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 321.
- 4 W. Strohmeier und H. Hellmann, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1598.
- 5 L. Knoll, K. Reiss, J. Schäfer und P. Klüfers, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C40.
- 6 R.J. Angelici und L. Busetto, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1935.
- 7 H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 929.
- 8 H.G. Alt, H.E. Engelhardt und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- 9 E.O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3089.
- 10 A. Parlier und H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 514.
- 11 R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 98.
- 12 E.O. Fischer und K. Öfele, *Z. Naturforsch. B*, 13 (1958) 458.
- 13 Siehe Literaturangaben in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 3 (1982) 1001.