

Stereoselektive Additionsreaktionen von Komplexgebundenen Phosphanen und Arsanen an Alkine

Heinrich Lang und Uwe Lay

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,
W-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 27. April 1992)

Abstract

The compounds $(\text{CO})_5\text{CrEPh}_m\text{H}_{3-m}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}; m = 1, 2$) react with alkynes with insertion into the P–H or As–H bonds to yield L_nM derivatives of vinyl-substituted phosphines (III, VI, VIII) or arsines (X, XI). The insertion of the acetylenes is stereospecific: *trans*-addition of the acetylenes $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{PPh}_2, \text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH}), (\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$) used yields the compounds $(\text{CO})_5\text{CrPPh}_2(\text{CH}=\text{CHR})$ (III, $\text{R} = \text{Ph}$; VI, $\text{R} = \text{PPh}_2$) or $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{Ph})(\text{H})(\text{CH}=\text{CHR})$ (VIIIa, $\text{R} = \text{Ph}$; VIIIb, $\text{R} = \text{PPh}_2$; VIIIc, $\text{R} = (\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$; VIId, $\text{R} = \text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$), in which the R group and the phosphorus group are in the *cis* position to each other. Depending on the steric demand of the alkynes used, either one or both of the As–H functional groups in $(\text{CO})_5\text{CrAsPhH}_2$ (IX) will react: $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ inserts into only one As–H bond (formation of $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{Ph})(\text{H})(\text{PhC}=\text{CHPh})$ (X)), whereas the sterically less demanding acetylenes $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ and $(\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ insert into both As–H groups (formation of $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{Ph})(\text{CH}=\text{CHR})_2$ (XIa, $\text{R} = \text{Ph}$; XIb, $\text{R} = (\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$)).

In general, by reaction of $(\text{CO})_5\text{CrPPhH}_2$ (VII) with $(\text{R})(\text{R}')\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (IIc, $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}$; IId, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$), only one alkynyl unit of IIc,d inserts into the P–H bond to yield $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{Ph})(\text{H})[\text{CH}=\text{CHSi}(\text{R})(\text{R}')(\text{C}\equiv\text{CH})]$ (VIIIc, $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}$; VIId, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$), respectively. Ring closure by insertion of the second alkynyl group is not observed under the conditions used. However, the second alkynyl unit in VIId reacts with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ to form $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{Ph})(\text{H})(\text{CH}=\text{CHSi}(\text{Me})(\text{Ph})(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6)]$ (XIII) in high yields.

Zusammenfassung

Die Verbindungen $(\text{CO})_5\text{CrEPh}_m\text{H}_{3-m}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}; m = 1, 2$) reagieren mit Alkinen unter Insertion in die P–H- bzw. As–H-Bindungen zu $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Derivaten von Vinyl-substituierten Phosphanen (III, VI, VIII) bzw. Arsanen (X, XI). Die Insertion der Acetylene erfolgt dabei stereospezifisch: *Trans*-Addition der eingesetzten Acetylene $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{PPh}_2, (\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH}), \text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$) liefert die Verbindungen $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{Ph})_2(\text{CH}=\text{CHR})$ (III, $\text{R} = \text{Ph}$; VI, $\text{R} = \text{PPh}_2$) bzw. $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{Ph})(\text{H})(\text{CH}=\text{CHR})$ (VIIIa, $\text{R} = \text{Ph}$; VIIIb, $\text{R} = \text{PPh}_2$; VIIIc, $\text{R} = (\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$; VIId, $\text{R} = \text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$), in denen die Reste R und das Phosphoratom jeweils *cis* zueinander stehen. Je nach Einfluß der verwendeten Alkine reagieren entweder eine oder beide As–H-Funktionen in $(\text{CO})_5\text{CrAsPhH}_2$ (IX): $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ insertiert dabei in nur eine der As–H-Funktionen (Bildung von

Correspondence to: Dr. H. Lang.

$(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{Ph})(\text{H})(\text{PhC}=\text{CHPh})$ (X), während die sterisch weniger anspruchsvollen Acetylene $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ und $(\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ in beide As-H-Funktionen insertieren (Bildung von $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{Ph})(\text{CH}=\text{CHR})_2$ (XIa, R = Ph; XIb, R = $(\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$)).

Allgemein gilt, daß bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{CrPPh}_2$ (VII) mit den Dialkinen $(\text{R})(\text{R}')\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (IIc, R = Me, R' = Ph; II d, R = R' = Me) nur eine der beiden Alkynyl-Einheiten in IIc,d unter Bildung von $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{Ph})(\text{H})(\text{CH}=\text{CHSi}(\text{R})(\text{R}')(\text{C}\equiv\text{CH}))$ (VIIIc, R = Me, R' = Ph; VIII d, R = R' = Me) insertiert. Ein Ringschluß unter Einbeziehung der zweiten Alkynyl-Gruppierung wird unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Die zweite Alkynyl-Einheit in VIII d reagiert dagegen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in hoher Ausbeute zu $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{Ph})(\text{H})(\text{CH}=\text{CHSi}(\text{Me})(\text{Ph})(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6)$ (XIII).

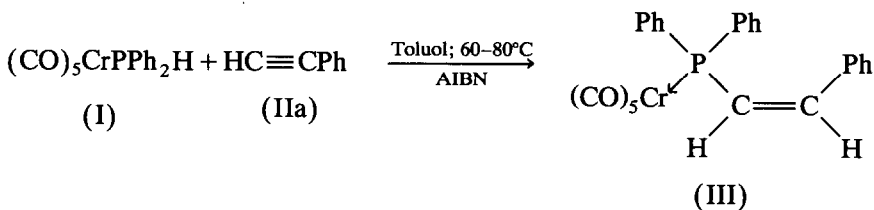
Einleitung

Additionen von PH- bzw. AsH-Einheiten an CC-Mehrfachbindungen stellen gut untersuchte und dokumentierte Reaktionen dar [1]. Über Alkenylierungs- oder Alkylierungs-Reaktionen Komplex-gebundener primärer oder sekundärer Phosphane und Arsane ist jedoch wenig bekannt [2]. Wir berichten hier über detaillierte Untersuchungen zur Insertionsreaktion von Alkinen in P-H- und As-H-Bindungen von Komplex-gebundenem Diphenylphosphan, Phenylphosphan und Phenylarsan.

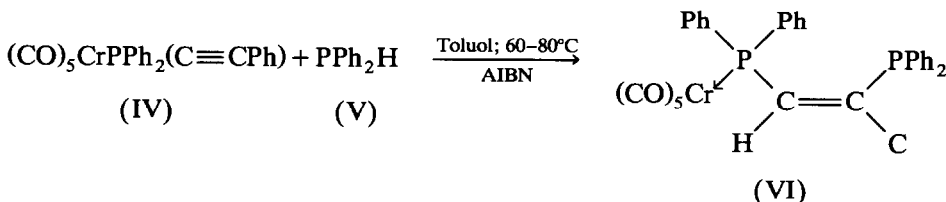
Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung von Komplex-gebundenem Diphenylphosphan mit Alkinen

Phenylacetylen (IIa) läßt sich in Toluol bei 60–80°C in Gegenwart des Radikalinitiators AIBN (AIBN = Azoisobutyronitril) in die P-H-Bindung von Komplex-gebundenem Diphenylphosphan $(\text{CO})_5\text{CrPPh}_2\text{H}$ (I) [3] insertieren; die Ausbeute beträgt 76% (Exp. Teil).

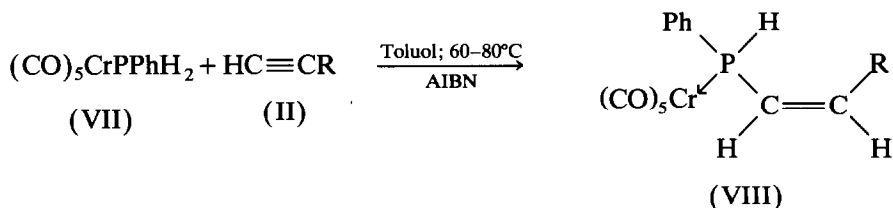


Eine weitere Möglichkeit, Komplex-gebundene Vinyl-substituierte Phosphane zu synthetisieren, besteht in der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{Ph})_2(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (IV) [4] mit Diphenylphosphan (V) in Toluol bei 70°C in Gegenwart katalytischer Mengen AIBN. Unter stereospezifischer Addition von V an die CC-Dreifachbindung in IV wird in guter Ausbeute VI erhalten.



Umsetzung von Komplex-gebundenem Phenylphosphan mit Alkinen

Unter entsprechenden Reaktionsbedingungen (s.o.) lassen sich die unsymmetrischen Alkine $\text{HC}\equiv\text{CR}$ (IIa, R = Ph; IIb, R = PPh_2) bzw. die Diene $\text{X}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (IIc, X = $(\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}$; IId, X = Me_2Si) selektiv in eine der beiden P–H-Bindungen von $(\text{CO})_5\text{CrPPhH}_2$ (VII) insertieren; die Produkte VIII werden dabei nach chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel und Umkristallisation aus Toluol/n-Pentan bei -20°C in guten Ausbeuten als schwach gelb gefärbte kristalline Produkte erhalten.



VIIIa: R = Ph

VIIIb: R = PPh_2

VIIIc: R = $(\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$

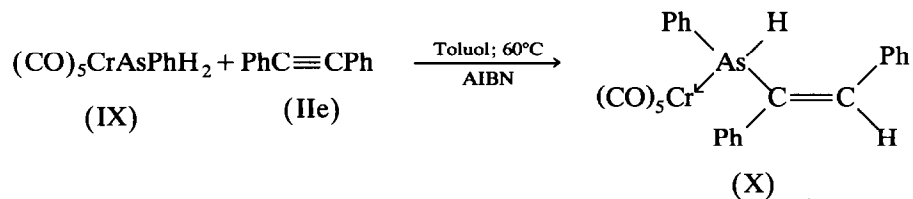
VIIId: R = $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$

Die zweite Phosphor–Wasserstoff-Funktion in VIII reagiert dabei nicht; dieses Ergebnis wird auch erhalten, wenn VII mit einem Überschuß an entsprechendem Alkin umgesetzt wird.

In VIIIc,d ist jeweils eine der beiden Alkynyl-Einheiten der Diene IIc,d in eine P–H-Funktion in VII insertiert. Ein Ringschluß unter Einbeziehung der zweiten Alkynyl-Gruppierung in VIIIc,d wird, selbst unter breiter Variation der Reaktionsbedingungen, nicht beobachtet.

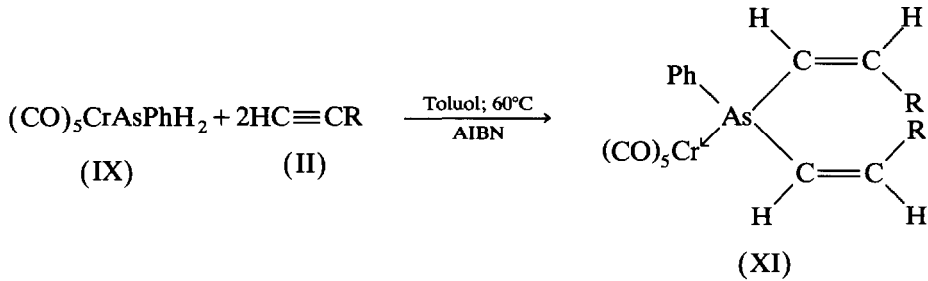
Umsetzung von Komplex-gebundenem Phenylarsan mit Alkinen

Verwendet man anstelle von $(\text{CO})_5\text{CrPPhH}_2$ (VII), $(\text{CO})_5\text{CrAsPhH}_2$ (IX) und läßt dieses bei 60°C in Toluol in Gegenwart katalytischer Mengen AIBN auf $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (IIe) einwirken, so reagiert auch hier—im Vergleich zur Umsetzung von VII mit IIa—selektiv eine der beiden AsH-Einheiten unter *trans*-Addition an die CC-Dreifachbindung in IIe zu X. Die Reinigung von X erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel; anschließende Kristallisation ergibt analysenreines X.



Nachdem bei der Umsetzung von IX mit IIe nur eine der beiden AsH-Bindungen mit dem Alkin reagiert, wird bei der Verwendung weniger sterisch gehinderter Alkine ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$: IIa; $(\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$: IIc)—unter gleichen Reaktionsbedin-

ungen—die stereospezifische Bildung der Komplex-gebundenen Phenyl-divinylarsane XI beobachtet.



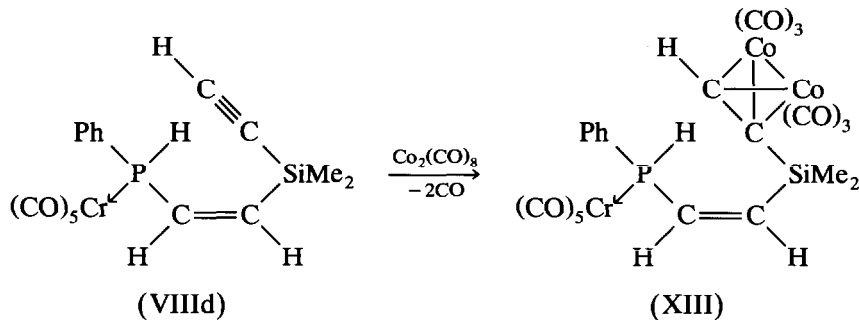
XIa: R = C≡CPh [2b]

XIb: R = (Me)(Ph)Si(C≡CH)

Vergleicht man die Reaktivitätsunterschiede der Reaktionspaare VII/II mit denen von IX/II, so fällt auf, daß stets nur eine der beiden P–H-Bindungen in VII mit den Alkinen reagiert. Für IX wird eine sterisch kontrollierte Reaktion beobachtet: Sterisch gehinderte Alkine reagieren nur mit einer der beiden As–H-Bindungen (Bildung von X); sterisch weniger anspruchsvolle Acetylene insertieren unter den gleichen Bedingungen in beide As–H-Bindungen (Bildung von XI). Dies wird selbst bei der Verwendung eines Überschusses an Acetylen bei der Reaktion von VII mit II nicht beobachtet und läßt sich u.a. mit dem geringeren Raumbedarf des kleineren Phosphoratoms im Vergleich zum Arsen erklären.

Koordinationsverhalten von VIII

Die Verbindungen VIIIc und VIIIId enthalten noch eine freie CC-Dreifachbindung, die sich spektroskopisch (s.u.) und chemisch eindeutig nachweisen läßt. Die Umsetzung von VIIIId mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (XII) ergibt unter η^2 -side-on Koordination der Ethinyl-Einheit an $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ den Komplex XIII, in dem die Alkynyl-Gruppierung eine sterisch anspruchsvolle Dicobalta-Tetrahedran-Einheit ausbildet.



Alle neu dargestellten Verbindungen mit Ausnahme von XIII sind schwach-gelb bis gelb gefärbt; sie lösen sich sehr gut in n-Pentan bzw. Toluol und sind unter Luftzutritt über einige Stunden stabil. Die Reinigung der Komplexe III, VI, VIII, X, XI und XIII erfolgt in der Regel durch Chromatographie an Kieselgel mit unterschiedlichen Lösungsmittelverhältnissen von n-Pentan/Methylenchlorid. Analytisch reine Komplexe werden durch Kristallisation aus n-Pentan/Toluol-Lösungen bei -30°C erhalten.

Die spektroskopischen Daten der neu dargestellten Verbindungen III, VI, VIII, X, XI und XIII sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

Die $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Komplexe zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums nur für VIIIb die für eine lokale c_{4v} -Symmetrie des $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragmentes erwartete Bandenzahl [5]. Bei den anderen Komplexen ist die E-Schwingung, die für VIIIb bei 1951 cm^{-1} gefunden wird, aufgespalten. Durch den elektronischen und sterischen Einfluß der Phosphin- bzw. Arsen-Liganden wird die effektive Symmetrie der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Einheit erniedrigt und man findet für III, VI, VIIIa,c,d, X, XI, XII und XIII jeweils eine mittelstarke CO-Bande bei *ca.* 2065 cm^{-1} und zwei starke Banden im Bereich von $1940\text{--}1980\text{ cm}^{-1}$ (Exp. Teil) [6].

Die in den Verbindungen VIII und XIII vorhandene PH-Gruppe absorbiert bei *ca.* 2340 cm^{-1} (Exp. Teil).

Die Streckschwingungsbande der CC-Dreifachbindung in den Komplexen VIIIc,d und XI wird bei *ca.* 2040 cm^{-1} gefunden; die $\nu(\equiv\text{CH})$ -Schwingung des Alkynylrestes bei *ca.* 3300 cm^{-1} (Exp. Teil).

Für die in XIII vorhandene $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit findet man das für $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Gruppen typische Bandenmuster mit drei starken Banden im Bereich von $2100\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ (Exp. Teil) [7]; die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Einheit ändert sich, im Vergleich zur derjenigen in VIIIc,d, nicht merklich (s.o.; Exp. Teil). Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung wird für VIIIc,d bei 2040 cm^{-1} beobachtet und ist im Dicobalta-Tetraeder-Fragment (Verbindung XIII) nach *ca.* 1550 cm^{-1} langwellig verschoben. Dies deutet auf eine Aufweitung der CC-Dreifachbindung im η^2 -side-on koordinierten Produkt XIII hin [7].

Die ^{31}P -Resonanzsignale der Verbindungen III, VIII und XIII sind im Vergleich zu den Ausgangskomplexen I bzw. VII Tieffeld-verschoben (Exp. Teil). Das Phosphor-ständige Wasserstoffatom in VIII bzw. XIII führt zu einer Aufspaltung der ^{31}P -NMR-Signale ($J(\text{PH}) = 350\text{ Hz}$). Für VIIIb, das zwei chemisch nicht äquivalente Phosphoratome enthält, werden ein Dublett bei $\delta = -23.7$ (PPh_2) und ein Dublett von Dublett bei $\delta = 7.9$ (PH) mit einer Kopplungskonstanten von $J(\text{PP}) = 60$ und $J(\text{PH}) = 355\text{ Hz}$ beobachtet (Exp. Teil).

Die ^1H -NMR-Spektren aller neu dargestellten Verbindungen deuten darauf hin, daß die Bildung der entsprechenden Vinyl-substituierten Phenylphosphane bzw. Phenylarsane streng stereo- und regioselektiv verläuft: Bei allen Reaktionen wird die formale *trans*-Addition der PH- bzw. AsH-Einheiten an die CC-Dreifachbindungen der Alkine unter Ausbildung von Z-Produkten beobachtet, wobei das CH-Ende der unsymmetrischen Alkine IIa–d ausnahmslos an das Phosphor- bzw. Arsenatom gebunden wird. Das stereochemische Ergebnis entspricht damit der von Huttner *et al.* beobachteten Einschiebung von Alkinen in die PH-Bindung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2$ [2c].

Den stereochemisch einheitlichen Verlauf dieser Insertion belegen auch die ^{13}C -NMR-Spektren (Exp. Teil).

In den Massenspektren beobachtet man jeweils die Molekulationen M^+ und die durch sukzessive Abspaltung der CO-Gruppen erhaltenen Fragmente (Exp. Teil). Weitere charakteristische Fragmentationen sind Cr^+ , EPh^+ , CrPPh^+ bzw. $\text{PhEC}_2\text{H}_2\text{R}^+$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$). Als Peak mit höchster Intensität wird in allen Spektren Cr^+ gefunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

1) Darstellung von $(CO)_5CrP(Ph)_2(CH=CHPh)$ (III)

1.14 g (3.01 mmol) $(CO)_5CrP(Ph)_2H$ (I) [3], 0.93 g (9.1 mmol) $PhC\equiv CH$ (II) werden zusammen mit 10 mg AIBN in 50 ml Toluol gelöst und 15 h bei $60^\circ C$ gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum wird der ölige, gelbe Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, auf Kieselgel aufgezogen und bei $-20^\circ C$ an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: 20×2.5 cm; n-Pentan). Mit n-Pentan/Toluol (1/1) kann III als hellgelbe Zone eluiert werden. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Hochvakuum und Umkristallisation des Rückstandes bei $-30^\circ C$ aus Petrolether/Toluol erhält man gelbe Kristalle vom Festpunkt $117^\circ C$. Ausbeute: 1.1 g (76% bez. auf eingesetztes I).

Analyse: Gef.: C, 62.52; H, 3.80; $C_{25}H_{17}CrO_5P$ (480.38) ber.: C 62.51; H, 3.57%. Schmp.: $117^\circ C$. IR (n-Pentan): $\nu(CO)$: 2063m, 1983vw, 1949vs, 1941vs cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 6.80$ (dd, $J(HH) = 13.5$, $J(Ph) = 13.5$ Hz, 1H, $HC\equiv C$); 7.60 (dd, $J(HH) = 13.5$, $J(Ph) = 33.8$ Hz, 1H, $C=CHPh$); 7.0–7.7 (m, 15H, Ph). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 40.9$ (s, 1P).

2) Darstellung von $(CO)_5CrP(Ph)(H)(CH=CHR)$ ($R = Ph$: VIIIa; $R = PPh_2$: VIIIb; $R = (Me)(Ph)Si(C\equiv CH)$: VIIIc; $R = (Me)_2Si(C\equiv CH)$: VIIId)

0.9 g (2.98 mmol) $(CO)_5CrPPhH_2$ (VII) [3] in 100 Toluol werden mit 0.93 g (9.1 mmol) $HC\equiv CPh$ (IIa) (Darstellung von VIIIa), 0.90 g (4.2 mmol) $Ph_2PC\equiv CH$ (IIb) [8] (Darstellung von VIIIb), 1.50 g (8.8 mmol) $(Me)(Ph)Si(C\equiv CH)_2$ (IIc) [9] (Darstellung von VIIIc) bzw. 0.65 g (6.0 mmol) $(Me)_2Si(C\equiv CH)_2$ (IId) [9] (Darstellung von VIIId) versetzt, 10 mg AIBN addiert und 16 h bei $60^\circ C$ gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum werden die jeweiligen Rückstände in Methylenchlorid aufgenommen, auf Kieselgel aufgezogen und an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: 20×2.5 cm; $-20^\circ C$; n-Pentan). Mit n-Pentan/Methylenchlorid-Mischungsverhältnissen (5/1–1/1) erhält man jeweils eine langgestreckte hellgelbe Zone. Nach Abziehen der Lösungsmittel am Hochvakuum verbleiben die Verbindungen VIII als schwach gelb gefärbte Öle.

VIIIa: Ausbeute: 1.1 g (76% bez. auf eingesetztes VII). Analyse: Gef.: C, 57.09; H, 3.38; $C_{19}H_{13}CrO_5P$ (404.28) ber.: C, 56.45; H, 3.24%. IR (n-Pentan): $\nu(Ph)$: 2340w cm^{-1} ; $\nu(CO)$: 2065m, 1951vs, 1942vs cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 6.5$ (dd, $J(Ph) = 356$, $J(HH) = 11.5$ Hz, 1H, Ph); 6.5 (ddd, $J(Ph) = 24.3$, $J(HH) = 13$, $J(HH) = 11.5$ Hz, 1H, $PCH=C$); 6.5 (dd, $J(Ph) = 22.4$, $J(HH) = 13$ Hz, 1H, $C=CHPh$); 7.0–7.9 (m, 10H, Ph). ^{31}P -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 3.4$ (d, $J(Ph) = 356$ Hz, 1P). MS [m/e (rel. Int)]: M^+ 404(1), $M^+ - CO$ 376(1), $M^+ - 3CO$ 320(4), $M^+ - 4CO$ 292(1), $M^+ - 5CO$ 264(25), $M^+ - Cr(CO)_5$ 212(1), $C_6H_5CrP^+$ 160(14), $C_6H_5P^+$ 108(7), $C_6H_5^+$ 77(4), Cr^+ 52(100).

VIIIb: Ausbeute: 1.1 g (65% bez. auf eingesetztes VII). Analyse: Gef.: C, 59.13; H, 3.59; $C_{25}H_{18}CrO_5P_2$ (512.36) ber.: C, 58.61; H, 3.54%. IR (n-Pentan): $\nu(Ph)$: 2336vw cm^{-1} ; $\nu(CO)$: 2066m, 1985w, 1951vs cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 6.9$ –7.8 (m, 17H, Ph/ $CH=CH$); 7.00 (ddd, $^1J(Ph) = 355$, $^2J(Ph) = 7.5$, $J(HH) = 9.8$ Hz,

1H, PH). ^{31}P -NMR (Aceton- d_6): $\delta = -23.7$ (d, $J(\text{PP}) = 60$ Hz, 1P); 7.9 (dd, $J(\text{PP}) = 60$, $J(\text{PH}) = 355$ Hz, 1P). MS [m/e (rel. Int.)]: M^+ 512(1), $M^+ - \text{CO}$ 484(1), $M^+ - 3\text{CO}$ 428(1), $M^+ - 4\text{CO}$ 400(4), $M^+ - 5\text{CO}$ 372(22), $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$ 320(2), $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{CrP}_2^+$ 295(1), $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CrP}_2^+$ 294(2), $\text{C}_8\text{H}_6\text{CrP}_2^+$ 216(2), $\text{C}_8\text{H}_8\text{CrP}^+$ 186(7), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrP}^+$ 160(3), $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$ 108(9), C_6H_5^+ 77(5), Cr^+ 52(100).

VIIIc: Ausbeute: 1.0 g (71% bez. auf eingesetztes VII). Analyse: Gef.: C, 54.83; H, 3.66; $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{CrO}_5\text{PSi}$ (472.43) ber.: C, 55.93; H, 3.63%. IR (n-Pentan): $\nu(\equiv\text{CH})$: 3285w cm^{-1} ; $\nu(\text{PH})$: 2340vw cm^{-1} ; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2041w cm^{-1} ; $\nu(\text{CO})$: 2066m, 1953vs, 1941vs cm^{-1} . ^1H -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 0.56$, 0.60 (s, 3H, Me); 3.24, 3.36, 3.46 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$, Verh. 2/1/1); 6.49, 6.50 (dd, $J(\text{PH}) = 356$, $J(\text{HH}) = 12.2$ Hz, 1H, PH); 6.7 (ddd, $J(\text{PH}) = 40$, $J(\text{HH}) = 15.6$, $J(\text{HH}) = 4.6$ Hz, 1H, C=CHP); 6.9–7.8 (m, 11H, Ph, C=CHSi). ^{31}P -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 16.7$, 17.6 (d, $J(\text{PH}) = 356$ Hz, 1P). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = -0.8$ (s, 1C, Me); -0.6 (s, 1C, Me); -0.3 (s, 1C, Me); 85.2 (s, 1C, C=C); 86.6 (d, $J(\text{PC}) = 15$ Hz, 1C, C=C); 98.5 (s, 1C, C \equiv CH); 100.8 (d, $J(\text{PC}) = 32$ Hz, 1C, C=C); 129.3, 130.0, 131.2, 132.1, 133.3, 134.7, 135.0, 139.2, 139.9, 143.8 (s, 12C, Ph); 217.0 (d, $J(\text{PC}) = 15$ Hz, 4C, CO); 222.4 (s, 1C, CO). MS [m/e (rel. Int.)]: M^+ 472(1), $M^+ - 3\text{CO}$ 388(1), $M^+ - 4\text{CO}$ 360(3), $M^+ - 5\text{CO}$ 332(27), $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{CrPSi}^+$ 306(1), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{CrPSi}^+$ 229(1), $\text{C}_8\text{H}_7\text{CrP}^+$ 187(1), $\text{C}_8\text{H}_7\text{CrP}^+$ 186(1), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrP}^+$ 160(5), $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$ 108(4), Cr^+ 52(100).

VIIIId: Ausbeute: 1.15 g (93% bez. auf eingesetztes VII). Analyse: Gef.: C, 49.24; H, 3.77; $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{CrO}_5\text{PSi}$ (410.36) ber.: C, 49.76; H, 3.68%. IR (CH_2Cl_2): $\nu(\equiv\text{CH})$: 3279vw cm^{-1} ; $\nu(\text{PH})$: 2350w cm^{-1} ; $\nu(\text{CO})$: 2065m, 1951vs, 1940s cm^{-1} ; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2044w cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.37$ (s, 3H, CH_3); 0.41 (s, 3H, CH_3); 2.58 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$); 6.2–7.2 (m, 2H, C=C); 6.6 (dd, $J(\text{PH}) = 345$, $J(\text{HH}) = 12$ Hz, 1H, PH); 7.4–7.7 (m, 5H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.0$ (d, $J(\text{PH}) = 345$ Hz, 1P).

3) Darstellung von $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{Ph})(\text{H})(\text{CH}=\text{CHPh})$ (X) [2b]

1.0 g (2.89 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{Ph})\text{H}_2$ (IX) [2b], 1.55 g (8.7 mmol) Ph_2C_2 (IIe) und 10 mg AIBN werden in 100 ml Toluol gelöst und 15 h bei 60°C gerührt. Nach entsprechender Aufarbeitung zu (1)–(3) wird X als gelbes Öl in 0.9 g (73% bez. auf eingesetztes IX) Ausbeute erhalten.

Analyse: Gef.: C, 56.95; H, 3.30; $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{AsCrO}_5$ (524.32) ber.: C, 57.27; H, 3.27%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$: 2065s, 1984vs, 1948sh cm^{-1} . ^1H -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 7.1$ –7.7 (m, 15H, Ph), 7.1 (s, 1H, AsH). MS [m/e (rel. Int.)]: M^+ 524(1), $M^+ - 2\text{CO}$ 468(1), $M^+ - 3\text{CO}$ 440(2), $M^+ - 5\text{CO}$ 384(21), $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$ 332(1), $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{As}^+$ 232(14), $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}^+$ 152(13), C_6H_5^+ 77(10), As^+ 75(3), Cr^+ 52(100).

4) Darstellung von $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{Ph})[\text{CH}=\text{CHR}]_2$ ($R = \text{Ph}$: XIa; $R = (\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$: XIb)

Entsprechend zu (3) werden 1.0 g (2.89 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrAsPhH}_2$ (IX) [2b], 0.82 g (8.0 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (IIa) bzw. 1.50 g (8.8 mmol) $(\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (IIc) [9] und 10 mg AIBN zur Reaktion gebracht. Nach zu (3) analoger Aufarbeitung wird XIa als hellgelber Feststoff und XIb als hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: XIa: 1.25 g (79% bez. auf eingesetztes IX). XIb: 1.00 g (56% bez. auf eingesetztes IX).

XIa [2b]: Analyse: Gef.: C, 59.11; H, 3.70; $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{AsCrO}_5$ (550.34) ber.: C, 58.92; H, 3.48%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$: 2066m, 1980sh, 1945vs cm^{-1} . ^1H -NMR

(CDCl₃): δ = 6.30 (d, 2H, $J(\text{HH}) = 12$ Hz, HC=CH); 7.50 (d, 2H, $J(\text{HH}) = 12$ Hz, HC=CH); 7.1–7.8 (m, 15H, Ph).

Xlb: Analyse: Gef.: C, 58.54; H, 3.56; C₃₃H₂₇AsCrO₅Si₂ (686.66) ber.: 57.72; H, 3.96%. IR (n-Pentan): $\nu(\equiv\text{CH})$: 3295w cm⁻¹; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2044m cm⁻¹; $\nu(\text{CO})$: 2063s, 1983vs, 1946sh cm⁻¹. ¹H-NMR (Aceton-*d*₆): δ = 0.6 (s, 6H, Me); 3.2 (s, 2H, $\equiv\text{CH}$); 6.9 (d, 2H, $J(\text{HH}) = 4.5$ Hz, HC=CH); 7.0 (d, 2H, $J(\text{HH}) = 4.5$ Hz, HC=CH); 7.1–7.8 (m, 15H, Ph). MS-FD: $m/e = 686$.

(5) *Darstellung von* (CO)₅CrP(Ph)(H){HC=CH(Me)₂Si[(η^2 -C \equiv CH)Co₂(CO)₆]} (XIII)

500 mg (1.22 mmol) VIIIId werden in 50 ml n-Pentan/Toluol (1/1) gelöst und bei 25°C tropfenweise mit äquimolaren Mengen Co₂(CO)₈, gelöst in 50 ml n-Pentan/Toluol (1/1), versetzt; die Reaktionslösung färbt sich dabei rot. Nach 3 h Rühren bei 25°C werden die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt, der ölige Rückstand wird in n-Pentan aufgenommen und durch Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man XIII als rotes Öl.

Ausbeute: 760 mg (90% bez. auf eingesetztes VIIIId).

Analyse: Gef.: C, 40.00; H, 2.32; C₂₃H₁₅Co₂CrO₁₁PSi (696.29) ber.: C, 39.68; H, 2.17%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$: 2093m, 2065s, 2055vs, 2031vs, 2024s, 1985m, 1944br.vs cm⁻¹. ¹H-NMR (Aceton-*d*₆): δ = 0.58 (s, 3H, Me); 0.60 (s, 3H, Me); 6.90 (s, 1H, C \equiv CH), 6.5–7.5 (m, 2H, CH=CH); 6.60 (dd, $J(\text{PH}) = 350$, $J(\text{HH}) = 12$ Hz, 1H, PH); 7.5–7.8 (m, 5H, Ph). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 17.6 (d, $J(\text{PH}) = 350$ Hz, 1P).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. G. Huttner sind wir für die großzügige Überlassung von Institutsmitteln dankbar. Frau A. Seith sind wir für die Aufnahme der Massenspektren und dem Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg für die Durchführung der Elementaranalysen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- (a) W. Wolfsberger, Chem.-Ztg., 112 (1988) 53 und dort zit. Lit.; (b) W. Wolfsberger, *ibid.*, 109 (1985) 317 und dort zit. Lit.; (c) H. Schmidbaur, C. Paschalidis, G. Reber und G. Müller, Chem. Ber., 121 (1988) 1241; (d) G. Märkl und W. Schlosser, Angew. Chem., 100 (1988) 1009; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 27 (1988) 963; (e) G. Märkl, Chem. Unserer Zeit, 16 (1982) 139; (f) A.J. Ashe, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 153; (g) G. Märkl, H. Baier und R. Liebl, Synthesis, (1977) 842; (h) G. Märkl, W. Weber und W. Weiß, Chem. Ber., 118 (1985) 2365.
- (a) W. Wolfsberger, Chem.-Ztg., 112 (1988) 215 und dort zit. Lit.; (b) L.R. Frank, I. Jibril, L. Zsolnai und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 336 (1987) 337; (c) G. Huttner, H.D. Müller, P. Friedrich und U. Kölle, Chem. Ber., 110 (1977) 1254.
- G. Huttner und H.D. Müller, Z. Naturforsch., Teil B, 30 (1975) 235.
- H. Lang, U. Lay, M. Leise und L. Zolnai, Z. Naturforsch., im Druck.
- (a) W. Strohmeier und F.J. Müller, Chem. Ber., 115 (1982) 989; (b) F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, Chem. Ber., 118 (1985) 574.
- (a) H. Lang und L. Zsolnai, Chem. Ber., 124 (1991) 259 und dort zit. Lit.; (b) R.S. Dickson und P.J. Fraser, Adv. Organomet. Chem., 12 (1974) 323.
- W. Siebert, W.E. Davidssohn und M.C. Henry, J. Organomet. Chem., 15 (1968) 69.
- C.S. Kraihanzel und M.L. Losee, J. Organomet. Chem., 10 (1967) 427.