

Addition von Phosphanen an das C_α-Atom von Allenyliden(pentacarbonyl)chrom und Umlagerung in Phosphan-Komplexe

Helmut Fischer^{*}, David Reindl, Carsten Troll, Frédéric Leroux

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560 M727, D-78434 Konstanz, Deutschland

Eingegangen den 16. August 1994

Abstract

The allenylidene(pentacarbonyl)chromium complex (CO)₅Cr[C=C=C(C₆H₄NMe_{2-p})₂] (**1a**) adds phosphines PR₃ at the C_α atom to give ylide complexes, (CO)₅Cr-[C(PR₃)=C=C(C₆H₄NMe_{2-p})₂] (PR₃ = PMe₃ (**2**), PPh₂ (**3**), PH₂Mes (**7**) (Mes = C₆H₂Me_{3-2,4,6})). At room temperature complex **3** slowly rearranges to the allenylphosphine complex (CO)₅Cr-PPh₂[CH=C=C(C₆H₄NMe_{2-p})₂] (**4**). The structure of **4** was established by an X-ray structure analysis. The adduct **7** obtained from **1a** and PH₂Mes, however, could not be detected. It immediately isomerizes to the alkynylphosphine complex (CO)₅Cr-PH(Mes)[C≡C-CH(C₆H₄NMe_{2-p})₂] (**8**). At room temperature the ylide complex **5**, formed by addition of PPh₂ to the C_α atom of the allenylidene complex (CO)₅Cr=C=C=C(*o*-C₆H₄)₂O (**1b**), rearranges in CH₂Cl₂ in the presence of excess PPh₂ to give a binuclear bisphosphine complex (**6**). **6** corresponds to the product of the chemo-, regio- and stereo-selective dimerization of the allenylphosphine complex analogous to **4**.

Zusammenfassung

Der Allenyliden(pentacarbonyl)chrom-Komplex (CO)₅Cr[C=C=C(C₆H₄NMe_{2-p})₂] (**1a**) addiert Phosphane PR₃ am C_α-Atom unter Bildung von Ylid-Komplexen, (CO)₅Cr-[C(PR₃)=C=C(C₆H₄NMe_{2-p})₂] (PR₃ = PMe₃ (**2**), PPh₂ (**3**), PH₂Mes (**7**) (Mes = C₆H₂Me_{3-2,4,6})). Bei Raumtemperatur lagert sich der Komplex **3** langsam in den Allenylphosphan-Komplex (CO)₅Cr-PPh₂[CH=C=C(C₆H₄NMe_{2-p})₂] (**4**) um. Die Struktur von **4** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Das Addukt **7** aus **1a** und PH₂Mes konnte nicht nachgewiesen werden, es isomerisiert sofort zum Alkynylphosphan-Komplex (CO)₅Cr-PH(Mes)[C≡C-CH(C₆H₄NMe_{2-p})₂] (**8**). Der Ylid-Komplex **5**, der durch Addition von PPh₂ an das C_α-Atom des Allenyliden-Komplexes (CO)₅Cr=C=C=C(*o*-C₆H₄)₂O (**1b**) entsteht, lagert sich bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ in Gegenwart von PPh₂ im Überschuss in einen zweikernigen Bisphosphan-Komplex (**6**) um. Dieser entspricht dem Produkt einer chemo-, regio- und stereoselektiven Dimerisierung des zu **4** analogen Allenylphosphan-Komplexes.

Keywords: Chromium; Phosphane complexes; Allenylidene complexes; Nucleophilic addition; Ylide complexes

1. Einleitung

Allenyliden-Komplexe, L_nM=C_α=C_β=C_γR₂, weisen im Allenylidenliganden zwei elektrophile Zentren auf,

das C_α- und das C_γ-Atom. In Abhängigkeit vom Metall-Ligand-Fragment L_nM und den Substituenten R reagieren diese Komplexe mit Nucleophilen unter α- oder/und γ-Addition [1]. So wird z.B. PPh₃ an das C_α-Atom von (CO)₅M=C=C=CⁱPr₂ (M = Cr, W) [2], Cp(CO)₂Mn=C=C=CPh₂ [3] und (CO)₄Fe=C=C=CⁱBu₂ [4] addiert. Bei den Reaktionen von PPh₃ und PEt₃

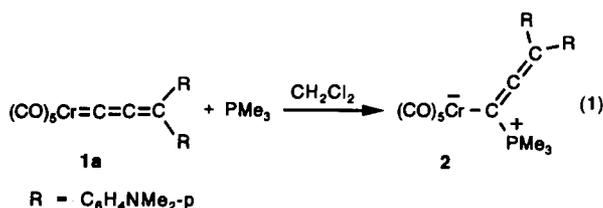
^{*} Corresponding author.

mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ wurde jedoch eine reversible γ -Addition festgestellt [5].

Wir beobachteten kürzlich, daß Diarylallenyliden-(pentacarbonyl)chrom- und -wolfram-Komplexe mit primären und sekundären Aminen, Iminen wie $\text{HN}=\text{CR}_2$ und Hydrazinen unter Addition des Stickstoff-Nucleophils an das C_α -Allenylidenkohlenstoffatom reagieren und daß sich die resultierenden N-Ylid-Komplexe rasch in Alkenyl(amino)-, -(imino)- bzw. -(hydrazino)carben-Komplexe umlagern [6]. Sollte diese Isomerisierung auch auf die entsprechenden Addukte aus Allenyliden-Komplexen und primären oder sekundären Phosphanen übertragbar sein, dann böte diese Reaktion einen einfachen Zugang zur Klasse der Alkenyl(phosphino)carben-Komplexe. Wir berichten nun über die Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ (**1**) mit primären und sekundären Phosphanen und, zum Vergleich, mit PMe_3 .

2. Ergebnisse und Diskussion

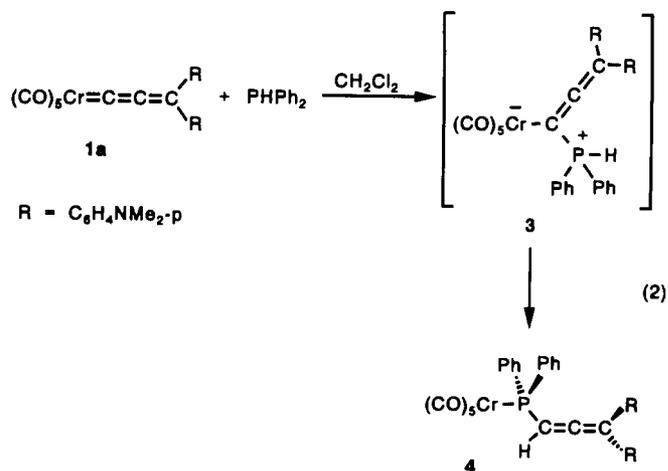
Beim Versetzen von Lösungen des Diarylallenyliden-Komplexes **1a** mit PMe_3 wird dieses erwartungsgemäß rasch an **1a** unter Bildung des Ylid-Komplexes **2** addiert (Gl. (1)), die zunächst tiefblaue Lösung entfärbt sich. Die bei Raumtemperatur stabile Verbindung **2** läßt sich nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Diethylether in reiner Form erhalten.



Die Addition von PMe_3 erfolgt am α -Kohlenstoff des Allenyliden-Liganden. Dafür spricht die Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 210.2$ ($^2J(\text{PC}) = 6.8$ Hz), die dem C_β -Atom des Allenyl-Liganden zugeordnet werden kann. Bei einer γ -Addition würde ein dipolarer Alkinyl-Komplex entstehen. Die C_β -Resonanz einer solchen Verbindung sollte bei wesentlich höherem Feld erscheinen. Der Strukturvorschlag für **2** wird zusätzlich durch die gute Übereinstimmung der IR- und NMR-spektroskopischen Daten von **2** mit denjenigen des röntgenstrukturanalytisch gesicherten Komplexes $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{C}=\text{C}^+\text{Pr}_2$ [2] gestützt.

Im Gegensatz zur Addition von NEt_3 an **1a** [6] und von PPh_3 an den Mangan-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ [5] ist die von PMe_3 an **1a** bei Raumtemperatur nicht reversibel. Hinweise auf eine γ -Addition gibt es nicht.

Ähnlich wie mit Trimethylphosphan reagiert **1a** auch mit Dimethylphosphan unter α -Addition (Gl. (2)). Das



resultierende Addukt **3** ist jedoch labil. Es wurde daher nicht isoliert, sondern nur IR-spektroskopisch identifiziert. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **3** (2047w, 1968w, 1920vs, 1882s cm^{-1}), die weitgehend denjenigen von **2** entsprechen (2046w, 1968w, 1922vs, 1904vs, 1877m cm^{-1}), deuten auf die in Gl. (2) gezeigte Struktur für **3** hin. Bei Raumtemperatur lagert sich das dipolare Addukt **3** in Lösung innerhalb von 12 Std. in den Komplex **4** um (Gl. (2)).

Das Umlagerungsprodukt **4** ist ein Phosphan-Komplex. Dies läßt sich aus den IR- und NMR-Spektren und den Fragmentationen im Massenspektrum ableiten. Die im Ylid-Komplex **3** ausgeprägte Ladungstrennung mit dem negativen Ladungsschwerpunkt im $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragment wird im Verlauf der Umlagerung weitgehend aufgehoben. Folglich liegen die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **4** bei deutlich größeren Wellenzahlen als von **3** und sind vergleichbar mit denen von $(\text{CO})_5\text{CrPR}_3$ -Komplexen wie z.B. $(\text{CO})_5\text{CrPPh}_3$ [7]. Für eine Allenyleinheit spricht die ^{13}C -NMR-Resonanz bei $\delta = 210.6$ (vergleiche [8]) und der Basispeak im Massenspektrum bei $m/z = 277$ ($[\text{HC}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2]^+$). Im ^{13}C -NMR-Spektrum fehlt die für Carben-Komplexe charakteristische Tieffeldresonanz ($\delta > 230$). Damit kann ausgeschlossen werden, daß **4** als Alkenyl(phosphino)carben-Komplex vorliegt. Die Struktur von **4** wurde zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (Tabellen 1 und 2). Wie Abb. 1 zeigt, liegt **4** als Allenyl(diphenyl)phosphan-Komplex vor. Das C6–C7–C8-Fragment ist nahezu linear [$174.4(6)^\circ$], die beiden C=C-Bindungslängen (C6=C7 und C7=C8) sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich und vergleichbar mit denjenigen in $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2$ (1.308 Å, mikrowellenspektroskopisch bestimmt [9]) und in $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{COOH}$ (1.302 und 1.312 Å [10]). Die beiden Allenebenen (P1, C6, H und C81, C8, C91) stehen erwartungsgemäß aufeinander senkrecht (Diederwinkel P1–C6–C8–C81 88.6°).

Der Komplex **4** entspricht dem Produkt einer formalen C,P-Wanderung des $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragments und einer P,C-Wanderung des Wasserstoffs. Umlagerungen von P-Ylid- in Phosphan-Komplexe wurde bereits früher in einigen Fällen bei Carben-Komplexen beobachtet. So isomerisieren z.B. $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OMe})-\text{Ph}(\text{P}(\text{HMe})_2)$ beim Erwärmen in Aceton [11], $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{SMe})_2\text{P}(\text{HPh})_2$ [12] bei Raumtemperatur in Hexan und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{SMe})\text{H}(\text{PHR}_2)]^+\text{X}^-$ beim Erhitzen des Festkörpers auf 168°C (R = Ph, X = PF_6) bzw. 200°C (R = *c*-Hexyl, X = CF_3SO_3) [13] zu den entsprechenden Phosphan-Komplexen. Ein formal ähnliches Produkt wird auch bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ (M = Cr, Mo, W) mit PhSeH gebildet [14]. Der genaue Ablauf dieser Reaktionen und der von Gl. (2) ist nicht bekannt. Es liegt jedoch nahe, einen gemeinsamen Mechanismus für alle diese Umlagerungen anzunehmen.

Der mit **1a** verwandte Allenyliden-Komplex **1b** addiert bei Raumtemperatur ebenfalls sofort Diphenylphosphan an das C_α -Atom. Der resultierende Ylid-Komplex **5** (Gl. (3)) kann mit Pentan gefällt und in reiner Form isoliert werden. NMR-spektroskopisch gibt es auch bei tiefen Temperaturen in CDCl_3 keinen Hinweis für eine γ -Addition.

Die Thermolyse von **5** bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 in Gegenwart eines Überschusses an Diphenylphosphan liefert im Zeitraum von zwei Tagen den zweikernigen Komplex **6** mit ca. 70% isolierter Ausbeute (Gl. (3)). Im Gegensatz dazu entsteht bei der Thermolyse in Abwesenheit von freiem Diphenylphosphan ein Gemisch mehrerer Verbindungen, die bisher weder durch Chromatographie noch durch fraktionierende Kristallisation aufgetrennt werden konnten. Aufgrund der Spektren dürfte **6** das Hauptprodukt

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in **4** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnumerierung siehe Abb. 1)

Bindungslängen			
Cr(1)–C(1)	1.874(5)	Cr(1)–C(2)	1.898(6)
Cr(1)–C(3)	1.891(5)	Cr(1)–C(4)	1.892(6)
Cr(1)–C(5)	1.852(5)	Cr(1)–P(1)	2.385(2)
P(1)–C(6)	1.823(4)	P(1)–C(11)	1.835(4)
P(1)–C(21)	1.826(5)	C(6)–C(7)	1.298(6)
C(7)–C(8)	1.318(6)	C(8)–C(81)	1.491(7)
C(8)–C(91)	1.494(6)	C(84)–N(8)	1.402(7)
N(8)–C(87)	1.451(6)	N(8)–C(88)	1.445(8)
C(94)–N(9)	1.378(7)	N(9)–C(97)	1.446(7)
N(9)–C(98)	1.452(7)		
Bindungswinkel			
C(5)–Cr(1)–P(1)	172.8(2)	Cr(1)–P(1)–C(11)	116.7(1)
Cr(1)–P(1)–C(21)	119.2(2)	C(11)–P(1)–C(21)	103.9(2)
Cr(1)–P(1)–C(6)	109.6(1)	C(11)–P(1)–C(6)	103.7(2)
C(21)–P(1)–C(6)	101.6(2)	P(1)–C(6)–C(7)	122.7(4)
C(6)–C(7)–C(8)	176.4(6)	C(7)–C(8)–C(81)	120.6(4)
C(7)–C(8)–C(91)	117.8(4)	C(81)–C(8)–C(91)	121.6(3)

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter (Å^3) für **4**; $U_{\text{eq}} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cr(1)	0.1543(1)	0.2172(1)	0.0468(1)	0.040(1)
C(1)	0.2982(4)	0.2707(5)	–0.0424(5)	0.054(2)
O(1)	0.3840(3)	0.3071(4)	–0.1003(3)	0.085(2)
C(2)	0.1676(4)	0.3074(4)	0.1369(4)	0.044(2)
O(2)	0.1807(3)	0.3624(3)	0.1887(3)	0.064(2)
C(3)	0.0047(4)	0.1645(4)	0.1249(5)	0.050(2)
O(3)	–0.0868(3)	0.1314(3)	0.1683(4)	0.079(2)
C(4)	0.1521(4)	0.1258(4)	–0.0446(4)	0.049(2)
O(4)	0.1508(3)	0.0718(3)	–0.1006(3)	0.075(2)
C(5)	0.0765(5)	0.3462(5)	–0.0502(5)	0.060(3)
O(5)	0.0241(4)	0.4265(3)	–0.1064(4)	0.095(2)
P(1)	0.2368(1)	0.0547(1)	0.1909(1)	0.033(1)
C(11)	0.3874(3)	0.0652(3)	0.2074(3)	0.032(2)
C(12)	0.4126(4)	0.0592(4)	0.3133(4)	0.041(2)
C(13)	0.5283(4)	0.0689(4)	0.3226(4)	0.049(2)
C(14)	0.6163(4)	0.0854(4)	0.2294(5)	0.056(2)
C(15)	0.5919(4)	0.0921(4)	0.1255(5)	0.053(2)
C(16)	0.4766(4)	0.0819(4)	0.1163(4)	0.044(2)
C(21)	0.2375(3)	–0.0944(4)	0.1898(3)	0.034(2)
C(22)	0.1307(4)	–0.1324(4)	0.1868(4)	0.050(2)
C(23)	0.1233(5)	–0.2463(5)	0.1922(5)	0.062(3)
C(24)	0.2224(5)	–0.3224(4)	0.1977(4)	0.056(2)
C(25)	0.3289(4)	–0.2868(4)	0.2007(4)	0.056(2)
C(26)	0.3354(4)	–0.1727(4)	0.1965(4)	0.042(2)
C(6)	0.1516(3)	0.0401(4)	0.3319(3)	0.035(2)
C(7)	0.1208(3)	–0.0610(4)	0.4081(4)	0.036(2)
C(8)	0.0924(3)	–0.1668(4)	0.4806(4)	0.037(2)
C(81)	–0.0185(3)	–0.2147(4)	0.4802(3)	0.037(2)
C(82)	–0.1098(4)	–0.1388(4)	0.4305(4)	0.043(2)
C(83)	–0.2089(4)	–0.1814(4)	0.4201(4)	0.043(2)
C(84)	–0.2227(4)	–0.3021(4)	0.4581(4)	0.045(2)
N(8)	–0.3234(3)	–0.3453(4)	0.4469(4)	0.073(3)
C(88)	–0.3194(5)	–0.4691(5)	0.4626(6)	0.053(2)
C(86)	–0.0328(4)	–0.3344(4)	0.5206(4)	0.037(2)
C(92)	0.1349(4)	–0.2986(4)	0.6774(4)	0.049(2)
C(93)	0.2111(4)	–0.3523(4)	0.7557(4)	0.052(2)
C(94)	0.3327(4)	–0.3461(4)	0.7223(4)	0.046(2)
N(9)	0.4086(4)	–0.3965(4)	0.8008(4)	0.071(2)
C(97)	0.5343(5)	–0.3918(5)	0.7656(5)	0.075(3)
C(98)	0.3642(6)	–0.4188(6)	0.5286(4)	0.039(2)

sein. Auch bei der Thermolyse in CDCl_3 entsteht ein Gemisch verschiedener Komplexe.

Das $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von **6** stimmt zwar weitgehend mit dem von **4** überein, die NMR-Spektren deuten jedoch darauf hin, daß sich die beiden Komplexe konstitutionell unterscheiden. Die Elementaranalyse und das Massenspektrum sprechen für eine Verbindung, die sich aus **1b** und $\text{P}(\text{HPh})_2$ im Verhältnis 1:1 zusammensetzt. Die Signale der CO-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** sind zu Dubletts aufgespalten. Dies deutet auf einen Phosphan-Komplex hin. Zusätzlich zu den Resonanzen für die CO-Liganden weist das ^{13}C -NMR-Spektrum jedoch keine weiteren Tieffeldsignale mit $\delta > 151$ auf. Die Verbindung **6** ist somit weder ein Allenyl(diphenyl)phosphan- noch ein Alkenyl(phos-

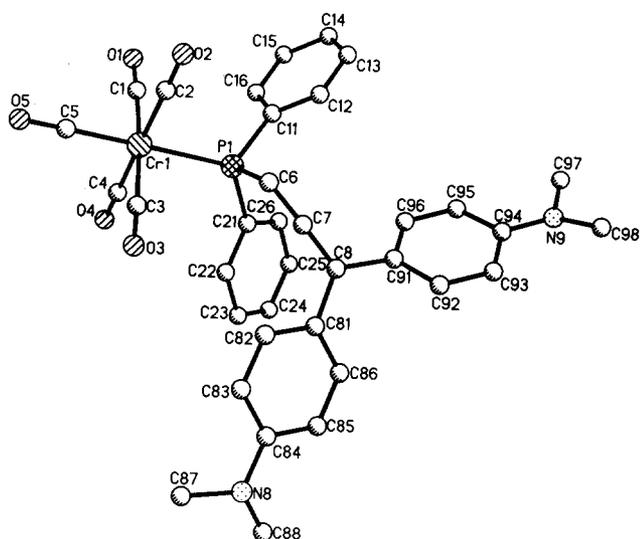
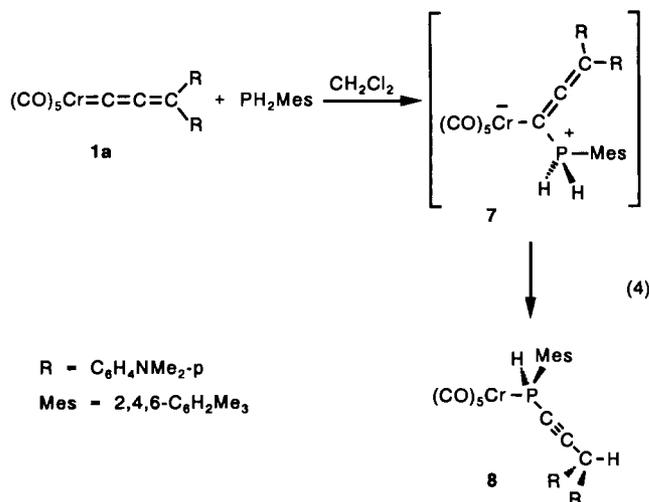
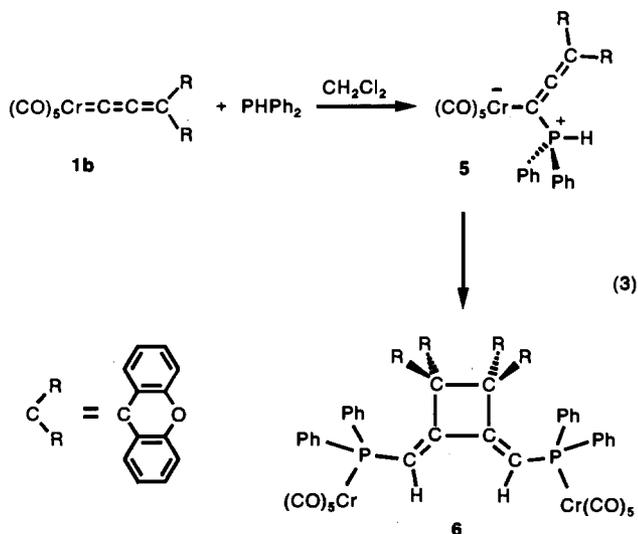


Abb. 1. Struktur des Komplexes **4** im Kristall. Alle H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

phino)carben-Komplex. Die Struktur von **6** konnte mit Hilfe der Spektren nicht eindeutig festgelegt werden. Es wurde daher eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle sowie einem wegen dessen Fehlordnung nicht identifizierten kleinen Molekül im Kristall muß auf eine eingehende Diskussion der strukturellen Details verzichtet werden. Das Ergebnis bestätigt jedoch zweifelsfrei die in Gl. (3) gezeigte Konnektivität. **6** entsteht offensichtlich durch eine ungewöhnliche chemo-, regio- und stereospezifische Dimerisierung des zu **4** analogen Allenyl(diphenyl)phosphan-Komplexes. Für die Bildung des monomeren Komplexes als einer der Komponenten, die bei der Thermolyse von **5** in CDCl_3 entstehen, gibt es einen ^{13}C -NMR-spektroskopischen Hinweis. Das Spektrum des Produkt-



gemisches weist eine Resonanz im für Allen- C_β -Atome typische Bereich bei $\delta = 211.4$ auf (zum Vergleich: $\delta = 210.6$ in **4**). Der Peak mit dem größten m/z -Wert im Massenspektrum ($m/z = 582$) entspricht dem des Monomers. Dies spricht für eine reversible Dimerisierung. In Übereinstimmung damit ist der Bindungsabstand der beiden sp^3 -C-Atome des Cyclobutan-Rings ungewöhnlich lang [1.76(2) Å].

Die Umlagerung des Ylid-Komplexes **7**, der bei der Reaktion von **1a** mit PH_2Mes entsteht, erfolgt wesentlich rascher als die von **3** und **5**. Komplex **7** läßt sich bereits kurz nach dem Versetzen der Lösung von **1a** in Dichlormethan mit dem Phosphan IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisen. Das Produkt der Isomerisierung ist jedoch kein Allenylphosphan-Komplex wie bei der Umlagerung von **3** sondern der Alkynylphosphan-Komplex **8** (Gl. 4)).

Die Struktur von **8** wurde spektroskopisch festgelegt. Die Kopplung der *cis*- und *trans*-CO-Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum mit dem Phosphoratom spricht für einen Phosphan-Komplex. Aus dem Kopplungsmuster im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum und der schwachen $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorption im IR-Spektrum bei 2185 cm^{-1} folgt, daß der Ligand eine Alkynylgruppe aufweist.

Nicht-koordinierte Propinylphosphane sind bekannt [15]. Durch Substitution können sie in die Koordinationssphäre eines Metalls eingeführt werden [16]. Möglicherweise entsteht bei der Bildung von **8** intermediär—wie bei den Reaktionen von **1a** und **1b** mit Diphenylphosphan—ebenfalls ein Allenylphosphan-Komplex, der dann jedoch rasch zum Alkynylphosphan-Komplex **8** tautomerisiert. Die Isomerisierung von Allenen in Alkine ist gut untersucht [17]. Die thermische Isomerisierung erfordert zwar gewöhnlich höhere Temperaturen, die Umlagerung wird allerdings durch Basen katalysiert. Da in der Reaktion von **1a** mit

Mesitylphosphan dieses im Überschuß eingesetzt wird, könnte es zugleich als Katalysator für die Umlagerung fungieren. Spektroskopisch gibt es keinen Hinweis für das intermediäre Auftreten eines Allenylphosphan-Komplexes, die Umlagerung muß also rascher als dessen Bildung erfolgen.

Bei keiner der untersuchten Reaktionen läßt sich die Bildung eines Alkenyl(phosphino)carben-Komplexes nachweisen. Offensichtlich ist bei P-Ylid-Komplexen die zu den beobachteten Produkten führende 1,2-(CO)₂W-/2,1-H-Verschiebung gegenüber dem 1,3-H-Shift deutlich begünstigt. Im Gegensatz dazu isomerisieren die entsprechenden N-Ylid-Komplexe zu Alkenyl(amino)carben-Komplexe [6], die Bildung von Amin-Komplexen läßt sich hierbei nicht feststellen. Die Erklärung für die verschiedenen Präferenzen dürfte in den unterschiedlichen relativen Cr–X-Bindungsenergien (X = C, N, P) zu suchen sein.

Für die Umlagerung der P-Ylid-Komplexe sich mehrere Mechanismen in Betracht zu ziehen:

(a) Synchrone C,P-Wanderung von “(CO)₅Cr” und P,C-Wanderung von “H” (dyotrope Umlagerung [18]).

(b) Intramolekularer H-Shift durch β -Eliminierung und Bildung eines Allenylhydrido-Komplexes, reduktive Eliminierung des Allenylphosphans und nachfolgend dessen Koordination an das Metall.

(c) Intermolekularer Verlauf: Deprotonierung, Protonierung des Zentralmetalls zum Allenylhydrido-Komplex, reduktive Eliminierung und Koordination des Allenylphosphans.

Die Isomerisierung von **3** erfolgt in Toluol bei Raumtemperatur rasch und ist innerhalb von ca. 5 Min. vollständig abgelaufen. Aufgrund der kinetischen Untersuchungen kann ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bezüglich **3** ausgeschlossen werden. Phosphan im Überschuß verringert die Geschwindigkeit der Isomerisierung. Diese Befunde sprechen gegen einen intermolekularen Ablauf nach (c) und sprechen für eine Umlagerung nach (a) oder (b). Ein intramolekularer Mechanismus war bereits früher für die Umlagerung von (CO)₅W=C(CH₃)Ph in den Styrol-Komplex (CO)₅W[H₂C=C(H)Ph] [19,20] vorgeschlagen und durch Deuterierungsexperimente belegt worden [20].

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (N₂ oder Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH₂) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Baker Nr. 70241) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Allenyliden-Komplexe **1a** und **1b** [6] und die

Phosphane PMe₃ [21], PHPh₂ [22] und PH₂(C₆H₂Me₃-2,4,6) [23] wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt. Alle anderen Chemikalien waren handelsüblich. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen sind auf TMS, die ³¹P-NMR-Resonanzen auf externe H₃PO₄ bezogen und, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur gemessen.

3.1. Pentacarbonyl[(3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)(1-trimethylphosphino)allenyl]chrom (**2**)

Eine Lösung von 1.0 g (2.1 mmol) **1a** in 50 ml THF wird bei Raumtemperatur mit 1.0 ml (9.6 mmol) Trimethylphosphan versetzt. Die zunächst tiefblaue Lösung entfärbt sich sofort. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der gelbe Rückstand bei –40°C zweimal aus je 30 ml CH₂Cl₂/Et₂O (1:2) umkristallisiert. Gelbes Kristallpulver. Ausb.: 0.89 g (1.6 mmol, 76% bez. auf **1a**). Schmp.: 146°C. IR (CH₂Cl₂): ν (CO) 2046 w, 1968 w, 1922 vs, 1904 vs, 1877 m cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.79 (d, ²J(PH) = 12.2 Hz, 9H, PMe₃), 2.95 (s, 12H, *p*-NMe₂), 7.1–7.2 (m, 8H, *p*-C₆H₄). ¹³C-NMR (CDCl₃, J(PC) in Hz in eckigen Klammern): δ = 13.0 ([57.4], PMe₃), 40.6 (NC), 86.6 ([10.7], γ -C), 95.1 ([26.0], α -C), 112.7, 124.5 [11.0], 128.6 [5.0], 149.0 (C₆H₄), 210.2 ([6.9], β -C), 219.9 ([1.9], *cis*-CO), 224.1 (*trans*-CO). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 15.9 (dekt, ²J(PH) = 12.5 Hz). Analyse: Gef.: C, 58.93; H, 5.39; N, 5.14. C₂₇H₂₉CrN₂O₅P \times 0.1 CH₂Cl₂ ber.: C, 58.86; H, 5.32; N, 5.07%; Mol.-Gew. 553.0.

3.2. Pentacarbonyl[(3,3-bis-*p*-dimethylaminophenylal- lenyl)(diphenyl)phosphan]chrom (**4**)

Zu einer tiefblauen Lösung von 0.50 g (1.1 mmol) **1a** in 15 ml CH₂Cl₂ werden bei Raumtemp. 0.5 ml (2.9 mmol) Diphenylphosphan getropft, wobei sich die Lösung entfärbt. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand bei –20°C an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) wird zuerst überschüssiges Diphenylphosphan, mit CH₂Cl₂ dann **4** eluiert. Kristallisation aus 40 ml Pentan/CH₂Cl₂ (2:1) liefert **4** in Form farbloser Kristalle. Ausb.: 0.35 g (0.54 mmol, 51% bez. auf **1a**). Schmp.: 147°C. IR (Pentan): ν (CO) 2062 m, 1981 vw, 1947 m,sh, 1942 vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.93 (s, 12H, NMe₂), 6.38 (d, ²J(PH) = 20.2 Hz, 1H, =CH), 6.57–6.91 (m, 8H, C₆H₄), 7.3–7.5 (m, 10H, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃, J(PC) in Hz in eckigen Klammern): δ = 40.4 (NMe₂), 89.8 ([35.8], P=C=C), 122.0 ([5.0], C(Aryl)₂), 112.1–150.0 (Aryl), 210.6 ([6.1], C=C=C), 216.7 ([13.3]), *cis*-CO), 221.7 ([6.6], *trans*-CO). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 47.9. MS (FAB, NBOH-Matrix): *m/z* (%) = 655 (5) [MH⁺], 597 (7) [MH⁺ – 2 CO], 515 (33) [MH⁺ – 5 CO], 277 (100) [HC₃(C₆H₄NMe₂-p)₂]⁺. Analyse: Gef.: C, 66.01, H,

4.83; N, 4.40. $C_{36}H_{31}CrN_2O_5P$ ber.: C, 66.05; H, 4.77; N, 4.28%; Mol.-Gew. 654.6.

3.3. Pentacarbonyl[(3,3-*o,o'*-diphenyletherdiyl)(1-diphenylphosphonio)allenyl]chrom (5)

0.50 g (1.3 mmol) **1b** in 10 ml CH_2Cl_2 werden mit 0.50 ml (2.9 mmol) Diphenylphosphan versetzt, wobei sich die zunächst tiefblaue Lösung entfärbt. Beim Versetzen mit 100 ml Pentan fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Nach Dekantieren, Waschen mit 50 ml Pentan und Trocknen i. Vak. erhält man **5** als hellgelbes Kristallpulver. Ausb.: 0.66 g (0.99 mmol, 79% bez. auf **1b**). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 2049$ m, 1971 w, 1921 vs, 1889 m cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 263 K): $\delta = 6.9$ – 7.6 (m, 18H, Aromat), 7.66 (d, $^1J(PH) = 484$ Hz, 1H, P–H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 263 K, $J(PC)$ in Hz in eckigen Klammern): $\delta = 88.7$ ([28.3], $C=C=C$), 91.5 ([5.2], $C=C=C$), 116.3–149.8 (Aryl), 212.3 ([8.0], $C=C=C$), 218.3 ([5.0], *cis*-CO), 223.6 (*trans*-CO). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.8$ (d, $^1J(PH) = 484$ Hz). Analyse: Gef.: C, 58.85; H, 3.13. $C_{32}H_{19}CrO_6P \times 1.1 CH_2Cl_2$ ber.: C, 58.82; H, 3.16%; Mol.-Gew. 582.4.

3.4. 1,2-Bis[2-*exo*-pentacarbonylchrom(diphenyl)phosphoniomethylen]-3,4-bis(diphenyletherdiyl)cyclobutan (6)

Zu einer Lösung von 0.50 g (1.3 mmol) **1b** in 15 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur 1.0 ml (5.8 mmol) Diphenylphosphan getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur, Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Chromatographie bei $-20^\circ C$ an Kieselgel mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1) und Kristallisation aus 20 ml Et_2O erhält man **6** als gelbes Pulver. Kristalle, die aus CH_2Cl_2 erhalten werden, verwittern rasch. Ausb.: 0.52 g (0.89 mmol, 71% bez. auf **1b**). Schmp.: $192^\circ C$ (Zers.). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) 2062$ w, 1982 vw, 1939 vs cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 263 K): $\delta = 6.3$ – 7.3 (m, 36H, Aromat), 7.72 (d, $^2J(PH) = 19.9$ Hz, 2H, PCH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 263 K, $J(PC)$ in Hz in eckigen Klammern): $\delta = 67.1$ (d, [3.5], P–C=C–C), 121.5 (d, [29.6], P–C=C), 149.2 (dd, [12.0], [6.1], P–C=C), 122.1, 127.4 (br), 130.0, 132.6 (br) (P–Ph), 114.9, 121.5, 122.1, 127.6, 128.4, 150.2 (Xanthen-C), 216.6 ([13.0], *cis*-CO), 221.2 ([7.2], *trans*-CO). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 41.6$ MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 582 (2) [M^+]/2 = [M'^+], 442 (28%) [$M'^+ - 5 CO$], 205 (26) [9-Ethynylxanthenylkation], 52 (100) [Cr^+]. Analyse: Gef.: C, 65.90; H, 3.29. $C_{64}H_{38}Cr_2O_{12}P_2$ ber.: C, 65.99; H, 3.29%; Mol.-Gew. 1164.9.

3.5. Pentacarbonyl[(2,4,6-trimethylphenyl)(3,3-bis-*p*-dimethylaminophenylprop-1-ynyl)phosphan]chrom (8)

Die Synthese von **8** erfolgt analog der von **4** (siehe 3.2) jedoch mit 0.59 ml (2.5 mmol) Mesitylphosphan anstatt Diphenylphosphan, die Reinigung bei $-20^\circ C$

durch Chromatographie mit CH_2Cl_2 an Kieselgel. Kristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 (9:1) liefert ein weißes Pulver. Ausb.: 0.2 g (0.32 mmol, 30% bez. auf **1a**). Schmp.: $112^\circ C$. IR (Pentan): $\nu(CO) 2066$ m, 1985 vw, 1950 vs, 1943 vs cm^{-1} ; $\nu(C\equiv C) 2185$ w cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.25$ (s, 3H, *p*-Me), 2.47 (s, 6H, *o*-Me), 2.89 (s, 12H, NMe_2), 4.98 (s, br, 1H, Propinyl-H), 6.64 (d, $^3J(HH) = 8.7$ Hz, 4H, *m*- C_6H_4), 6.78 (dd, $^1J(PH) = 366.8$ Hz, $^5J(HH) = 2.0$ Hz, 1H, P–H), 6.87 (d, $^1J(PH) = 3.6$ Hz, C_6H_2), 7.15 (dd, $^3J(HH) = 8.6$ Hz, $^6J(PH) = 1.2$ Hz, 4H, *o*- C_6H_4). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, $J(PC)$ in Hz in eckigen Klammern): $\delta = 21.0$ (*p*-Me), 22.3 ([8.6], *o*-Me), 40.6 (NMe_2), 42.4 ($C\equiv C-C$), 73.2 ([74.1], P– $C\equiv C$), 110.1 ([9.4], P– $C\equiv C$), 112.6, 124.0 ([45.2]), 128.2, 128.3, 130.1, 140.0, 149.4 (Aryl), 215.7 ([13.3], *cis*-CO), 220.9 ([7.9], *trans*-CO); ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -36.0$ (d, $^1J(PH) = 365.2$). Analyse: Gef.: C, 64.00; H, 5.54; N, 4.58. $C_{33}H_{33}CrN_2O_5P$ ber.: C, 63.87; H, 5.36; N, 4.51%; Mol.-Gew. 620.6.

3.6. Röntgenstrukturanalyse von **4** [24]

$C_{36}H_{31}CrN_2O_5P$, Molmasse 654.6, Kristallgröße $0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm³, triklin, Raumgruppe: *P*-1, $a = 11.649(4)$, $b = 12.219(5)$, $c = 12.696(5)$; $\alpha = 68.13(3)$, $\beta = 78.52(3)$, $\gamma = 82.14(3)^\circ$, $V = 1640(1)$ Å³, $Z = 2$, $d_{ber} = 1.326$ g cm^{-3} , Temperatur $-28^\circ C$, Absorptionskoeffizient: 0.430 cm^{-1} , $F(000) = 680$. Ein geeigneter Einkristall von **4** (aus Pentan/ CH_2Cl_2 (2:1) erhalten) wurde bei Raumtemperatur in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten auf einem Siemens R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm). Der Kristall wurde im Wyckoff-Scan (Scanbreite: $4.0^\circ < 2\theta < 54.0^\circ$, Scan-Geschwindigkeit: variabel, 2.0° min⁻¹ bis 29.3° min⁻¹) vermessen. Es wurden 7514 davon 7158 symmetrieunabhängige und 4574 Reflexe mit $F > 3.0 \sigma(F)$ gemessen. Die Struktur wurde mit Pattersonmethoden (Siemens SHELXTL-PLUS (VMS)) gelöst und nach dem Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet. Die Verfeinerung von 406 Parametern führte zu $R = 0.070$ und $R_w = 0.062$, Restelektronendichte: 0.81 e Å⁻³.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur und Bemerkungen

- [1] Übersichten: (a) M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59; (b) M.I. Bruce, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 197.

- [2] H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 929.
- [3] N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, O.M. Khitrova, A.S. Batsanov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **265** (1984) 271.
- [4] H. Berke, U. Größmann, G. Huttner und O. Orama, *Z. Naturforsch. Teil B*, **39** (1984) 1759.
- [5] H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1277.
- [6] H. Fischer, G. Roth, D. Reindl und C. Troll, *J. Organomet. Chem.*, **454** (1993) 133.
- [7] S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 5573.
- [8] Vgl. zum Beispiel L. Brandsma, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [9] J.W. Brewster, *Topical Stereochemistry*, **2** (1967) 1.
- [10] W.S. Chilton, G. Tsou und L. Kirk, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 6283.
- [11] F.R. Kreißl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1262.
- [12] (a) R.A. Pickering, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 817; (b) R.A. Pickering und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, **225** (1982) 253.
- [13] Y.S. Lu und R.J. Angelici, *Organometallics*, **2** (1983) 1018.
- [14] E.O. Fischer und V. Kiener, *Angew. Chem.*, **79** (1967) 982; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **6** (1967) 961.
- [15] Vgl. zum Beispiel L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [16] N.E. Kolobova, V.V. Derunov, O.S. Shilova, T.A. Isaeva und V.N. Khandozhko, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. (Engl. Transl.)*, **37** (1988) 723.
- [17] Siehe hierzu z.B., P. Blake, in S. Patai (ed.), *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, Wiley, Chichester, 1980, S. 309 ff.
- [18] M.T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.*, **16** (1977) 33.
- [19] E.O. Fischer und W. Held, *J. Organomet. Chem.*, **112** (1976) C59.
- [20] C.P. Casey, L.D. Albin und T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2533.
- [21] R.T. Markham, E.A. Dietz und D.R. Martin, *Inorg. Synth.*, **16** (1976) 153.
- [22] V.D. Bianco und S. Doronzo, *Inorg. Synth.*, **16** (1976) 161.
- [23] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **443** (1978) 42.
- [24] Weiter Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58494, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.