

Übergangsmetallkomplexe instabiler Ylide, VII¹⁾

Synthese und Reaktivität von $(CO)_4Cr - CH_2 - P(Ph)_2(C = CH_2)PPh_2$ als Vertreter eines Ylid-Chelatkomplexes mit exocyclischer C=C-Doppelbindung

Lothar Weber* und Dietmar Wewers

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
 Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 15. Oktober 1984

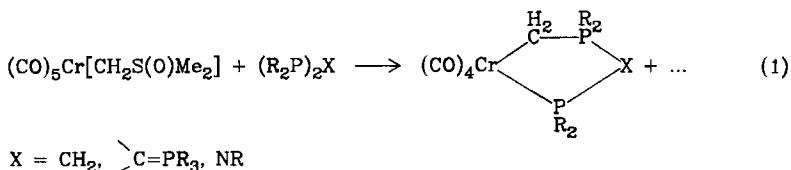
Der Schwefelylidkomplex $(CO)_5Cr[CH_2S(O)Me_2]$ reagiert mit 1,1-Bis(diphenylphosphino)-ethen (1) zu dem fünfgliedrigen Metallacyclus 2, der eine reaktive exocyclische C=C-Doppelbindung aufweist. An diese werden Nucleophile mit C, H, P und S als Donoratomen glatt addiert.

Transition Metal Complexes of Instable Ylides, VII¹⁾

Synthesis and Reactivity of $(CO)_4Cr - CH_2 - P(Ph)_2(C = CH_2)PPh_2$ as an Example of an Ylide Chelate Complex Containing an Exocyclic C=C Double Bond

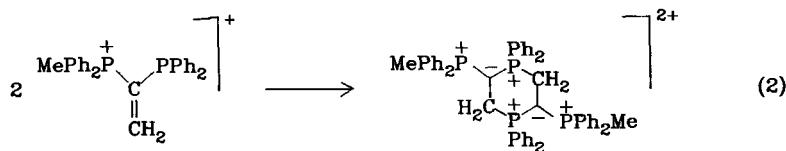
The sulfur ylide complex $(CO)_5Cr[CH_2S(O)Me_2]$ reacts with 1,1-bis(diphenylphosphino)-ethene (1) to yield the five-membered metalla-heterocycle 2 with a reactive exocyclic C=C double bond. To this double bond carbon-, hydrogen-, phosphorus-, and sulfur nucleophiles are easily added.

Von Schmidbaur wurde kürzlich auf strukturelle Analogien zwischen dem Ylid $(Ph_2P)_2C = PPh_3$ und dem 1,1-Diphosphinoalken $(Ph_2P)_2C = CH_2$ (1) hingewiesen²⁾. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von Metallacyclen nach Gleichung (1) interessierte uns, ob auf diese Weise auch Alkenylenidenfunktionen ($X = >C = CHR'$) in den Ring eingeführt werden können.



Phosphinosubstituierte Alkene und auch deren Übergangsmetallkomplexe addieren als aktivierte Olefine Radikale wie auch polare Teilchen des Typs HY³⁾. Die Quartärisierung eines P-Atoms von $(Ph_2P)_2C = CH_2$ steigert diese Fähigkeit

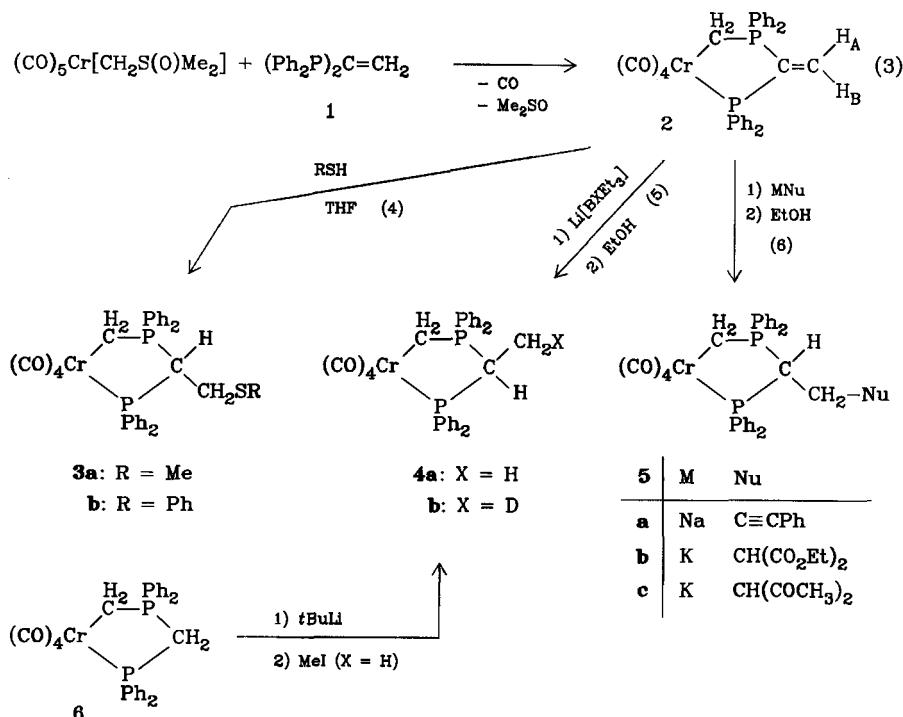
in besonderer Weise, so daß Selbstkondensation der entsprechenden Phosphoniumsalze eintritt (Gl. 2)⁴⁾.



Die Neigung zur Addition von Nucleophilen an die exocyclische Doppelbindung in **2** ($\text{X} = >\text{C}=\text{CH}_2$) sollte ähnlich ausgeprägt sein und verspricht für den Metallacyclus eine reichhaltige Chemie.

Präparative Ergebnisse

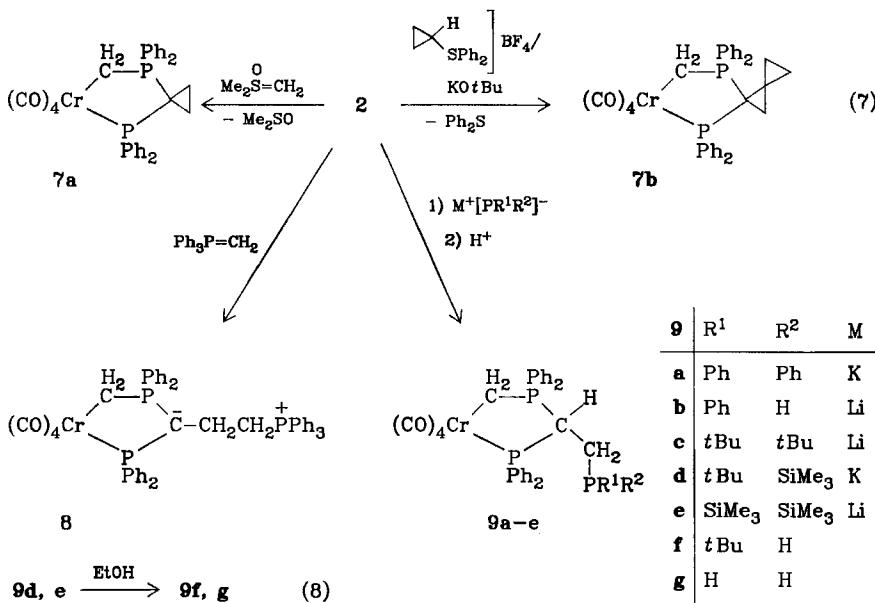
In Anlehnung an ein früher beschriebenes Verfahren⁵⁾ zur Herstellung von Ylid-Chelatkomplexen haben wir Pentacarbonyl[(dimethyloxosulfonio)methanid]-chrom mit **1** in Toluol bei 60°C umgesetzt und den orangegelben Ylidkomplex **2** in 75proz. Ausbeute gewonnen (Gl. 3). Die tiefrote Lösung von **2** in THF färbt sich bei der Behandlung mit Thiolen RSH ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) rasch gelb, wobei die Additionsprodukte **3a, b** gebildet werden.



Die exocyclische Doppelbindung in **2** wird von $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ glatt reduziert. Durch $\text{Li}[\text{BDEt}_3]$ und nachfolgende Aufarbeitung mit Ethanol läßt sich gezielt

ein Deuteriumatom in die Ethylenbrücke einführen (Gl. 5). **4a** ist auch durch Lithiierung der Methylenverbindung **6** und nachfolgende Umsetzung mit Methyliodid zugänglich. Die Addition der Kohlenstoffnucleophile $\text{Na}(\text{C}\equiv\text{CPh})$, $\text{K}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ und $\text{K}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]$ (aus $\text{CH}_2(\text{COCH}_3)_2/\text{KO}t\text{Bu}$) zu **5a–c** vollzieht sich in gleicher Weise.

Die Schwefelylide $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ und $(c\text{-C}_3\text{H}_4)=\text{SPh}_2$ (in situ erzeugt aus äquimolaren Mengen $[\text{c-C}_3\text{H}_5\text{SPh}_2]^+\text{BF}_4^-$ und $\text{KO}t\text{C}_4\text{H}_9$) cyclopropanieren die Doppelbindung zu den Spiroverbindungen **7**, während $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ von **2** nur zum Betain **8** addiert wird.



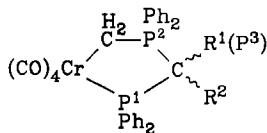
Phosphinofunktionen lassen sich ebenfalls in die β -Position der Doppelbindung unter Bildung von **9a–e** einführen, indem man **2** mit den Phosphanen HPPPh_2 und $\text{HP}(t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)$ unter Katalyse von $\text{KO}t\text{Bu}$ umsetzt oder aber die vorgebildeten Lithiumphosphide $\text{Li}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2] \cdot 2 \text{ THF}$, $\text{Li}[\text{P}(t\text{Bu})_2]$ und $\text{Li}(\text{PHPh})$ verwendet. Bei der solvolytischen Aufarbeitung (Ethanol) werden die $\text{P}(\text{SiMe}_3)$ -Funktionen von **9d** und **e** in PH-Einheiten übergeführt.

Die neuartigen Komplexe sind gelbe bis orangegelbe diamagnetische Feststoffe, die sich gut in CH_2Cl_2 , THF, Pyridin, Aceton lösen. In Ethanol sind sie mäßig löslich und in gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich.

Spektren

Die Tetracarbonylchromgruppe der Komplexe gibt sich in den *IR-Spektren* (CH_2Cl_2) erwartungsgemäß durch drei bzw. vier intensive $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsbanden zu erkennen, deren kürzestwellige Bande in dem engen Bereich von $1986 - 1990 \text{ cm}^{-1}$ erscheint und damit mit jener in **6** gut vergleichbar ist. Die

Substitution an der PCP-Brücke wirkt sich also nur unwesentlich auf das Donor/Akzeptorvermögen der Komplexe **3–5, 7, 9** aus. Als Ausnahme hiervon muß das Betain **8** gelten, wo aufgrund der negativen Ladung am P₂C-Kohlenstoffatom die kürzestwellige ν(CO)-Bande bei 1968 cm⁻¹ registriert wird.

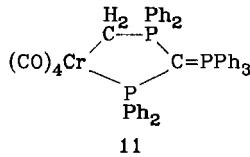
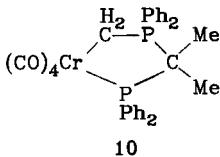
Tab. 1. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der Komplexe **2–11^{a)}**

Verb.	δP^1	δP^2	δP^3	J_{12}	J_{23}	J_{13}
2	71.7 d	40.9 d	—	127.4	—	—
3a	84.5 d	49.1 d	—	85.1	—	—
3b	85.4 d	50.2 d	—	88.1	—	—
4a	76.4 d	50.3 d	—	93.3	—	—
4b	85.4 d	50.2 d	—	88.1	—	—
5a	81.4 d	49.8 d	—	90.3	—	—
5b	80.9 d	49.8 d	—	94.9	—	—
5c	80.6 d	50.5 d	—	96.9	—	—
6	64.1 d	44.9 d	—	85.3	—	—
7a	78.7 d	51.4 d	—	115.6	—	—
7b	81.3 d	51.8 d	—	120.7	—	—
8	66.1 d	47.9 d	18.8 s	187.5	—	—
9a	84.3 d	51.4 dd	−16.3 d	91.4	15.6	—
9b	83.8 d	51.2 dd	−49.7 d	95.6	7.3	—
		83.1 d	52.3 dd	−51.3 d	93.8	19.0
9c	93.7 d	47.1 d	+19.7 s	80.0	—	—
9f	84.1 d	53.6 dd	−22.9 d	91.5	18.4	—
		85.2 dd	51.6 dd	−22.4 dd	95.1	7.4
9g	83.1 d	51.4 dd	−132.9 d	94.9	9.3	—
10^{b)}	94.7 d	51.4 d	—	103.4	—	—
11	81.7 dd	51.1 dd	20.4 dd	142.3	54.2	26.8

^{a)} In ppm, ext. 85proz. H₃PO₄ als Standard, J in Hz, C₅D₅N-Lösung. — ^{b)} In CDCl₃-Lösung.

Die ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 1) zeigen für die endocyclischen Phosphoratome P¹ und P² die erwarteten Signallagen. Die Phosphoniumzentren P² absorbieren im Bereich von 40.9–53.6 ppm, während die Resonanzen der Chrom-gebundenen Kerne P¹ bei 64.1–94.7 ppm gefunden werden. Die Komplexe **9b** und **f** liegen als Diastereomerenpaare vor, was zu einer Verdopplung der ^{31}P -NMR-Signale führt. In den Komplexen **2–7, 9c** und **10** treten die Signale von P¹ und P² als Dubletts auf. Das exocyclische Phosphoratom P³ in **9a, b, f, g** koppelt zusätzlich mit P², so daß dessen Signal hier als Doppeldoublett registriert wird. Lediglich in einem der Diastereomeren von **9f** erscheinen alle ^{31}P -NMR-Resonanzen als Doppeldoubletts. Die Größe der Kopplungskonstanten $^2J_{\text{P}^1\text{P}^2}$ in Komplexen des Typs (CO)₄Cr–CH₂–P(Ph)₂–X–PPh₂ hängt von X ab. In den Komplexen **2–11** werden Kopplungskonstanten von 80.0–187.5 Hz registriert. In erster Näherung

lässt sich folgende Abstufung für ${}^2J_{P_1P_2}$ in Abhängigkeit von X erkennen: $\text{CH}_2 \leq \text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{D}, \text{SMe}, \text{SPh}, \text{C}\equiv\text{CPh}, \text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2, \text{CH}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2, \text{PH}_2, \text{PPh}_2, \text{PH}(t\text{Bu})$) $< \text{C}(\text{CH}_3)_2 < \bar{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{H}; \text{R} + \text{H} = c\text{Pr}$) $< \text{C}=\text{CH}_2 \ll \text{C}=\text{PPh}_3 \ll \overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_3$.



Im ${}^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **2** absorbieren die CrCH_2 -Protonen wegen der Kopplung zu zwei chemisch und magnetisch verschiedenen ${}^{31}\text{P}$ -Kernen als Doppeldublett ($J = 10.8, 5.6$ Hz). Aus dem gleichen Grund tritt eines der beiden nicht äquivalenten Vinylprotonen ebenfalls als Doppeldublett auf ($\delta = 6.70, J = 40.0, 12.0$ Hz). Die Resonanz des zweiten Vinylprotons wird dagegen als Triplet bei $\delta = 6.36$ ($J = 20.0$ Hz) beobachtet. Unter der Annahme, daß die *trans*- ${}^3J(\text{P}-\text{C}=\text{C}-\text{H})$ -Kopplung etwa doppelt so groß wie die entsprechende *cis*-Kopplung ist und daß solche Kopplungskonstanten bei Phosphoniumderivaten größer sind als bei den Phosphanen selbst, ist die Zuordnung des Triplets zum Proton H_A , das *cis*-ständig zu P^2 angeordnet ist, möglich⁶⁾. Die große *trans*-Kopplung zum Phosphoniumzentrum und die kleine *cis*-Kopplung zur Phosphinfunktion sind mit dem Signal für H_B vereinbar.

Die ${}^1\text{H-NMR-Spektren}$ von **3, 4, 5, 7–9** sind wegen der Chiralität der Verbindungen und vielfältiger ${}^{31}\text{P}$ -Kopplungen kompliziert. Eine Analyse war nicht möglich, so daß die verschiedenen Multipletts nur anhand von Lage und Intensität zugeordnet wurden. Die ${}^1\text{H-NMR-Daten}$ der neuen Verbindungen sind im experimentellen Teil erfaßt.

Wir danken Herrn Prof. *H. Schmidbaur*, Technische Universität München, für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse und Herrn Dr. *K. Steinbach*, Universität Marburg, für die Massenspektren. Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* durch Sachmittel wie auch durch ein Graduierten-Stipendium an D.W. unterstützt, was von den Autoren dankbar anerkannt wird.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Verbindungen erfolgte unter N_2 -Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln. Der verwendete Petrolether siedet im Bereich von 40–60°C. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt: $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ ⁷⁾, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}=\text{CH}_2$ ²⁾, $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ ⁸⁾, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{SPh}_2]^+\text{BF}_4^-$ ⁹⁾, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ¹⁰⁾, HPPPh_2 ¹¹⁾, H_2PPh ¹²⁾, $\text{HP}(t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)$ ¹³⁾, $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$ ¹⁴⁾ und $\text{HP}(t\text{Bu})_2$ ¹⁵⁾. Alle übrigen Chemikalien wurden im Handel bezogen.

Tetracarbonyl{[1-(diphenylphosphino)vinyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}chrom(0) (2): Die Lösung von 2.840 g (10.0 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ und 3.970 g (10.0 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}=\text{CH}_2$ (**1**) in 150 ml Toluol wird bei 60°C gerührt. Nach 24 h wird von Ungleistem abfiltriert, das tiefrote Filtrat auf ca. 40 ml eingeeengt und mit 40 ml Petrolether versetzt. Der

orangegegelbe Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen (1×20 ml Petrolether) und i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.320 g (75%). — IR (Nujol, cm^{-1}): 1987 st, 1867 sst, 1821 st, 1810 st [$\nu(\text{CO})$], 748 m, 685 m, 658 m, 650 m, 602 m, 527 m; (CH_2Cl_2): 1990 st, 1875 sst, 1829 st. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 1.09$ (dd, $J = 10.8, 5.6$ Hz; 2H, CrCH_2), 6.36 (t, $J = 20.0$ Hz, 1H, $=\text{CH}_A$), 6.70 (dd, $J = 40.0, 12.0$ Hz, 1H, $=\text{CH}_B$), 7.0–8.1 (m, 20H, Ph).

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{CrO}_4\text{P}_2$ (574.5) Ber. C 64.81 H 4.21 Cr 9.05

Gef. C 64.69 H 4.28 Cr 8.96 Molmasse 574 (MS/FD)

Tetracarbonyl{[1-(diphenylphosphino)-2-(methylthio)ethyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}chrom(0) (3a): Durch die tiefrote Lösung von 0.575 g (1.00 mmol) **2** in 30 ml THF wird bei Raumtemp. so lange CH_3SH geleitet, bis eine hellgelbe Lösung vorliegt. Diese wird i. Vak. zur Trockne eingeengt und der gelbe Rückstand aus Ethanol/Petrolether umgefällt. Ausb. 0.535 g (86%). — IR (Nujol, cm^{-1}): 1987 st, 1887 sst, 1860 sst, 1816 sst [$\nu(\text{CO})$], 1440 m, 750 m, 708 m, 685 st, 655 st, 520 m, 500 m; (CH_2Cl_2): 1989 st, 1891 st, 1862 sst, 1832 st. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 1.14$ (m, 2H, CrCH_2), 1.53 (s, 3H, SCH_3), 2.82 und 2.98 (m, 2H, CH_2S), 4.20 (m, 1H, P_2CH), 7.0–8.1 (m, 20H, Ph).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{CrO}_4\text{P}_2\text{S}$ (622.6) Ber. C 61.74 H 4.53 Cr 8.35

Gef. C 61.57 H 4.70 Cr 8.36 Molmasse 623 (MS/FD)

Tetracarbonyl{[1-(diphenylphosphino)-2-(phenylthio)ethyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}chrom(0) (3b): Analog zur Darstellung von **3a** werden aus 0.575 g (1.00 mmol) **2** und 3 ml PhSH (Überschuss) nach 3 h Reaktionszeit 0.545 g (80%) **3b** erhalten. — IR (Nujol, cm^{-1}): 1982 st, 1887 st, 1858 sst, 1813 sst [$\nu(\text{CO})$], 1436 m, 817 m, 756 m, 742 m, 692 m, 656 m, 519 m, 506 m; (CH_2Cl_2): 1988 st, 1890 st (Sch), 1865 sst, 1831 st [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 1.20$ (m, 2H, CrCH_2), 3.32 und 3.72 (m, 2H, CH_2S), 4.45 (m, 1H, P_2CH), 6.8–8.1 (m, 25H, Ph).

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{CrO}_4\text{P}_2\text{S}$ (684.6) Ber. C 64.91 H 4.42 Cr 7.59

Gef. C 65.10 H 4.38 Cr 7.50 Molmasse 684 (MS/DCI)

Tetracarbonyl{[1-(diphenylphosphino)ethyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}chrom (4a)

Weg a: Zu einer Lösung von 0.575 g (1.00 mmol) **2** in 30 ml THF werden bei Raumtemp. 1.2 ml einer 0.875 M Lösung von $\text{Li}[\text{BHET}_3]$ in THF pipettiert. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, und der gelbe Rückstand wird aus Ethanol/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.380 g (66%) hellgelbes **4a**. — IR (Nujol, cm^{-1}): 1987 st, 1879 sst, 1871 Sch, 1818 sst [$\nu(\text{CO})$], 744 m, 694 m, 685 m, 662 m, 650 m, 517 m; (CH_2Cl_2): 1988 st, 1817 sst, 1824 s [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 1.02$ (m, 2H, CrCH_2), 1.22 (m, 3H, CH_3), 4.59 (m, 1H, P_2CH), 7.1–8.1 (m, 20H, Ph).

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{CrO}_4\text{P}_2$ (576.5) Ber. C 64.59 H 4.55 Cr 9.02

Gef. C 64.42 H 4.55 Cr 8.77 Molmasse 576 (MS/DCI)

Weg b: Zu einer Lösung von 0.563 g (1.00 mmol) **6** in 30 ml THF werden bei Raumtemp. 1 ml einer 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan pipettiert. Nach 30 min Rühren wird die grüngelbe Lösung mit 5 ml Methyliodid versetzt und dann i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der gelbe Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung über Kieselgel (Silica 60, 0.063–0.200 mm, Merck) filtriert. Aus dem Filtrat werden 0.346 g (60%) **4a** isoliert.

Tetracarbonyl[2-deutero-1-(diphenylphosphino)ethyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P]chrom (4b): Analog zur Synthese von **4a** werden aus 0.290 g (0.50 mmol) **2** und 0.5 ml einer 1 M Lösung von $\text{Li}[\text{BDEt}_3]$ in THF 0.199 g (69%) **4b** gewonnen. — IR (Nujol, cm^{-1}): 1986 st, 1872 sst, 1817 sst [$\nu(\text{CO})$], 742 m, 694 m, 685 m, 660 m, 650 m, 516 m; (CH_2Cl_2):

1988 st, 1878 sst, 1826 st [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 1.02$ (m, 2H, CrCH_2), 1.22 (m, 2H, CH_2D), 4.60 (m, 1H, P_2CH), 7.1–8.1 (m, 20H, Ph). — $^2\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 1.23$ (m, 1D).

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{CrDO}_4\text{P}_2$ (577.5) Ber. C 64.47 H 4.71 Cr 9.00

Gef. C 64.25 H 4.33 Cr 8.51 Molmasse 577 (MS/DCI)

Tetracarbonyl{[2-(diphenylphosphino)-4-phenyl-3-butinyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}chrom(0) (5a): Die Lösung von 0.575 g (1.00 mmol) **2** und 0.127 g (1.02 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CNa}$ in 30 ml THF wird bei Raumtemp. gerührt. Nach 30 min werden 10 ml Ethanol hinzugefügt, und die gelbe Reaktionslösung wird i. Vak. auf ca. 10 ml eingeengt. Die Bildung eines gelben Niederschlasses wird durch Zugabe von 20 ml Petrolether vervollständigt. Ausb. 0.549 g (81%). — IR (Nujol, cm^{-1}): 1988 st, 1894 sst, 1855 sst, 1829 sst [$\nu(\text{CO})$], 1100 m, 828 m, 762 m, 749 m, 741 m, 693 m, 656 m, 525 m; (CH_2Cl_2): 1988 st, 1888 st (Sch), 1866 sst, 1831 st [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 1.24$ (m, 2H, CrCH_2), 2.68 und 3.10 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 4.74 (m, 1H, P_2CH), 7.2–8.1 (m, 25H, Ph).

$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{CrO}_4\text{P}_2$ (676.6) Ber. C 69.23 H 4.47 Cr 7.68

Gef. C 68.98 H 4.57 Cr 7.51 Molmasse 676 (MS/DCI)

Tetracarbonyl{[1-(diphenylphosphino)-3,3-bis(ethoxycarbonyl)propyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}chrom(0) (5b): 0.190 g (0.33 mmol) **2** und 0.100 g (0.50 mmol) $\text{K}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ werden in 30 ml THF bei Raumtemp. miteinander umgesetzt. Nach 3 h wird i. Vak. zur Trockne eingeengt und der gelbe Rückstand aus Ethanol/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.090 g (37%). — IR (Nujol, cm^{-1}): 1983 st, 1890 st, 1838 Sch, 1819 sst [$\nu(\text{CO})\text{Cr}$], 1728 st [$\nu(\text{CO})\text{Ester}$], 1300 m, 1240 m, 1180 m, 1092 m, 787 m, 748 m, 698 m, 689 m, 657 m, 508 m; (CH_2Cl_2): 1986 st, 1862 sst, 1829 st [$\nu(\text{CO})\text{Cr}$], 1740 m (Sch), 1722 m [$\nu(\text{CO})\text{Ester}$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 0.96$ (t, $J = 8$ Hz, 3H, CH_3); 0.97 (t, $J = 8$ Hz, 3H, CH_3); 1.10 (m, 2H, CrCH_2), 2.44 und 2.65 (m, 2H, P_2CHCH_2), 3.25 (t, $J = 7$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$), 3.95 (m, 4H, OCH_2), 4.36 (m, 1H, P_2CH), 7.1–8.1 (m, 20H, Ph).

$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{CrO}_8\text{P}_2$ (734.6) Ber. C 62.13 H 4.94 Cr 7.08

Gef. C 62.14 H 4.93 Cr 7.52 Molmasse 734 (MS/FD)

{[2-Acetyl-1-(diphenylphosphino)-3-oxobutyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}tetracarbonylchrom(0) (5c): Zu 0.575 g (1.00 mmol) **2**, gelöst in 30 ml THF, wird überschüssiges Acetylaceton (5 ml) und eine Spatelspitze Kalium-*tert*-butylat gegeben und das Gemisch 4 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird i. Vak. zur Trockne eingeengt und der gelbe Rückstand mit 30 ml CH_2Cl_2 und 15 ml Ethanol versetzt. Von Ungelöstem wird abfiltriert und das gelbe Filtrat auf ca. 15 ml eingeengt. Durch Zugabe von 20 ml Petrolether werden 0.405 g (60%) gelbes **5c** ausgefällt. — IR (Nujol, cm^{-1}): 1987 st, 1869 sst, 1807 st [$\nu(\text{CO})\text{Cr}$], 1730 m [$\nu(\text{CO})_{\text{keton}}$], 750 m, 697 m, 687 m, 658 m, 520 m, 505 m; (CH_2Cl_2): 1987 st, 1870 sst, 1830 st [$\nu(\text{CO})\text{Cr}$], 1700 m [$\nu(\text{CO})_{\text{keton}}$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 1.12$ (m, 2H, CrCH_2), 1.80 (s, 3H, COCH_3), 1.84 (s, 3H, COCH_3), 2.38 (m, 2H, P_2CHCH_2), 3.48 (t, $J = 6$ Hz, 1H, CHAc_2), 4.26 (m, 1H, P_2CH), 7.1–8.1 (m, 20H, Ph).

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{CrO}_6\text{P}_2$ (674.6) Ber. C 64.10 H 4.78 Cr 7.71

Gef. C 64.31 H 4.75 Cr 7.51 Molmasse 674 (MS/FD)

Tetracarbonyl{[1-(diphenylphosphino)cyclopropyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}chrom(0) (7a): 1.9 ml einer 0.52 M THF-Lösung von $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ (1.00 mmol) werden bei Raumtemp. in eine Lösung von 0.575 g (1.00 mmol) **2** in 20 ml THF getropft. Es wird wie oben aufgearbeitet, wobei 0.535 g (91%) gelbes **7a** isoliert wird. — IR (Nujol, cm^{-1}): 1985 st, 1871 sst, 1819 sst [$\nu(\text{CO})$], 1435 m, 915 m, 742 m, 694 m, 680 m, 655 m,

650 m, 525 m, 509 m; (CH_2Cl_2): 1987 st, 1869 sst, 1825 st [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 1.16$ (m, 4H, Cyclopropyl-H), 1.36 (m, 2H, CrCH_2), 7.1 – 8.0 (m, 20H, Ph).

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{CrO}_4\text{P}_2$ (588.5) Ber. C 65.31 H 4.45 Cr 8.84
Gef. C 65.09 H 4.56 Cr 8.56 Molmasse 588 (MS/FD)

Tetracarbonyl{[1-(diphenylphosphino)spiropentyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}-chrom(0) (7b): Zu der tiefroten Lösung von 0.633 g (1.10 mmol) **2** und 0.345 g (1.10 mmol) Cyclopropyldiphenylsulfonium-tetrafluoroborat in 30 ml THF werden 0.143 g (1.19 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach 1 h wird wie üblich aufgearbeitet: Ausb. 0.487 g (72%) orangegelbes **7b**. — IR (Nujol, cm^{-1}): 1984 st, 1876 sst, 1858 sst, 1819 sst [$\nu(\text{CO})$], 915 m, 748 m, 721 m, 697 m, 685 m, 652 m, 523 m, 508 m, 502 m; (CH_2Cl_2): 1986 st, 1865 sst, 1825 st [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 0.18$ (m, 2H, Ethylen-H), 0.57 (m, 2H, Ethylen-H), 1.07 (m, 2H, CrCH_2), 1.91 (m, 2H, Methylen-H des Spirosystems), 7.2 – 8.1 (m, 20H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = -13.69$ (dd, $J = 25.4$; 5.5 Hz, 1C, CrCH_2), 5.49 (s, 1C, CH_2CH_2), 6.35 (d, $J = 3.9$ Hz, 1C, $\text{P}_2\text{C}-\text{CH}_2$), 21.27 (dd, $J = 91.3$, 7.3 Hz, 1C, P_2C), 21.97 (s, 1C, CH_2CH_2), 22.86 (t, $J = 3.6$ Hz, 1C, C_4C), 224.53 (dd, $J = 13.2$, 2.2 Hz, 1C, CO), 225.33 (dd, $J = 13.4$, 2.1 Hz, 1C, CO), 229.98 (d, $J = 13.6$ Hz, 1C, CO), 233.17 (dd, $J = 8.1$, 2.5 Hz, 1C, CO).

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{CrO}_4\text{P}_2$ (614.5) Ber. C 66.45 H 4.59 Cr 8.46
Gef. C 65.98 H 4.65 Cr 8.09 Molmasse 614 (MS/FD)

Tetracarbonyl{[1-(diphenylphosphino)-3-(triphenylphosphonio)propanido]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}-chrom(0) (8): Zu einer Lösung von 0.316 g (1.14 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 40 ml Toluol werden 0.650 g (1.14 mmol) **2** gegeben. Während 4 h fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, gewaschen (Petrolether, 2 × 20 ml) und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.759 g (78%) gelbes **8**. — IR (Nujol, cm^{-1}): 1968 st, 1860 sst, 1840 sst, 1800 sst [$\nu(\text{CO})$], 1438 m, 1378 m, 1110 m, 1020 m, 747 m, 730 m, 689 m, 655 m, 547 m, 508 m; (CH_2Cl_2): 1970 st, 1862 sst, 1796 st [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 1.12$ (m, 2H, CrCH_2), 2.52 (m, 4H, CH_2CH_2), 7.0 – 8.1 (m, 35H, Ph).

$\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{CrO}_4\text{P}_3$ (850.8) Ber. C 70.59 H 4.86 Cr 6.11 Gef. C 70.41 H 4.73 Cr 5.67

Tetracarbonyl{[1,2-bis(diphenylphosphino)ethyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}-chrom(0) (9a): Eine Lösung von 0.581 g (1.01 mmol) **2** und 0.188 g (1.01 mmol) Ph_2PH in 20 ml THF wird bei Raumtemp. mit einer Spatelspitze Kalium-*tert*-butylat versetzt, wobei sich ein rascher Farbwechsel von Rot nach Gelb vollzieht. Nach 30 min werden 5 ml Ethanol hinzugegeben, sodann wird i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der gelbe Rückstand wird mit 15 ml Ethanol aufgenommen und die Lösung filtriert. Mit 20 ml Petrolether werden 0.542 g (70.5%) gelbes **9a** gefällt. — IR (Nujol, cm^{-1}): 1987 st, 1877 st, 1865 sst, 1827 st [$\nu(\text{CO})$], 1435 m, 740 m, 705 m, 695 m, 686 m, 655 m, 650 m, 515 m, (CH_2Cl_2): 1989 st, 1864 sst, 1830 st. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 1.14$ (m, 2H, CrCH_2), 2.62 (m, 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 3.90 (m, 1H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 6.9 – 8.2 (m, 30H, Ph).

$\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{CrO}_4\text{P}_3$ (760.7) Ber. C 67.90 H 4.64 Cr 6.84
Gef. C 67.69 H 4.67 Cr 6.91 Molmasse 760 (MS/FD)

Tetracarbonyl{[1-(diphenylphosphino)-2-(phenylphosphino)ethyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P Ph_2 }-chrom(0) (9b): 0.863 g (1.50 mmol) **2** in 30 ml THF werden mit überschüssigem LiHPPPh (aus PhPH_2 und $n\text{BuLi}$ hergestellt), suspendiert in Ether, versetzt. Es wird solange gerührt, bis eine gelbe Lösung vorliegt, die wie bei **9a** aufgearbeitet wird. Ausb. 0.742 g (72%). — IR (Nujol, cm^{-1}): 1985 st, 1892 sst, 1860 sst, 1813 sst [$\nu(\text{CO})$], 1435 m, 748 m, 720 m, 697 m, 684 m, 655 m, 512 m; (CH_2Cl_2): 1989 st, 1870 sst, 1831 st [$\nu(\text{CO})$]. —

¹H-NMR (C₅D₅N): δ = 1.10 (m, 2H, CrCH₂), 1.68–2.82 (m, 2H, CH–CH₂), 3.68 (dm, ¹J_{PH} = 212 Hz, 1H, PH), 4.44 (m, 1H, CH–CH₂), 7.0–8.4 (m, 25H, Ph).

C₃₇H₃₁CrO₄P₃ (684.6) Ber. C 64.92 H 4.57 Cr 7.60
Gef. C 64.43 H 4.27 Cr 7.52 Molmasse 684 (MS/DCI)

Tetracarbonyl{[2-(di-tert-butylphosphino)-1-(diphenylphosphino)ethyl]diphenylphosphoniomethanid-α-C,ω-PPh₂}chrom(0) (9c): Analog zu **9b** werden aus 0.800 g (1.39 mmol) **2** und überschüssigem LiP(tBu)₂ (aus HP(tBu)₂ und BuLi) in 30 ml THF 0.677 g (68%) gelbes **9c** synthetisiert. – IR (Nujol, cm⁻¹): 1989 st, 1891 sst, 1860 sst, 1826 sst [ν(CO)], 750 m, 745 m, 697 m, 688 m, 652 m, 521 m, 511 m; (CH₂Cl₂): 1988 st, 1891 st, 1858 sst, 1833 st. – ¹H-NMR (C₅D₅N): δ = 0.63 (d, ³J_{PH} = 11.1 Hz, 9H, tBu), 0.76 (d, ³J_{PH} = 10.7 Hz, 9H, tBu), 1.08 (m, 2H, CrCH₂), 1.86 und 2.24 (m, 2H, CH–CH₂), 4.20 (m, 1H, CH–CH₂), 7.0–8.4 (m, 20H, Ph).

C₃₉H₄₃CrO₄P₃ (720.7) Ber. C 65.00 H 6.01 Cr 7.21
Gef. C 64.57 H 6.04 Cr 7.07 Molmasse 720 (MS/DCI)

Tetracarbonyl{[2-(tert-butylphosphino)-1-(diphenylphosphino)ethyl]diphenylphosphoniomethanid-α-C,ω-PPh₂}chrom(0) (9f): Die tiefrote Lösung von 0.574 g (1.00 mmol) **2** und 0.160 g (1.00 mmol) HP(tBu)(SiMe₃) in 30 ml THF wird mit einer Spatel spitze Kalium-tert-butylat versetzt. Zu der gelben Lösung werden 10 ml Ethanol pipettiert. Das Gemisch wird nach 40 min i. Vak. zur Trockne eingeengt und der gelbe Rückstand aus Ethanol/Petroleum ether umkristallisiert, wobei 0.468 g (70%) gelbes **9f** anfallen. – IR (Nujol, cm⁻¹): 1986 s, 1863 sst (br), 1820 sst [ν(CO)], 746 m, 721 m, 700 m, 686 m, 652 m, 510 m; (CH₂Cl₂): 1989 st, 1870 sst, 1830 sst [ν(CO)]. – ¹H-NMR (C₅D₅N): δ = 0.67 (d, ³J_{PH} = 12.0 Hz, 9H, tBu), 1.15 (m, 2H, CrCH₂), 1.54–2.55 (m, 2H, CH–CH₂), 2.49 (dm, ¹J_{PH} = 182 Hz, 1H, PH), 3.82 (m, 1H, CH–CH₂), 7.0–8.4 (m, 20H, Ph).

C₃₅H₃₅CrO₄P₃ (664.6) Ber. C 63.26 H 5.31 Cr 7.82
Gef. C 63.20 H 5.41 Cr 7.40 Molmasse 664 (MS/FD)

Tetracarbonyl{[1-(diphenylphosphino)-2-phosphinoethyl]diphenylphosphoniomethanid-α-C,ω-PPh₂}chrom(0) (9g): Analog zu **9f** werden aus 0.596 g (1.04 mmol) **2** und 0.341 g (1.04 mmol) Li[P(SiMe₃)₂] · 2 THF 0.480 g (76%) gelbes **9g** gewonnen. – IR (Nujol, cm⁻¹): 1987 st, 1880 sst, 1861 sst, 1821 sst [ν(CO)], 746 m, 720 m, 682 m, 652 m, 510 m; (CH₂Cl₂): 1990 st, 1870 sst, 1831 st. – ¹H-NMR (C₅D₅N): δ = 0.85 (m, 2H, CrCH₂), 2.04 (dm, ¹J_{PH} = 200 Hz, 2H, PH₂), 3.45 (m, 2H, CH–CH₂), 3.96 (m, 1H, CH–CH₂), 7.0–8.4 (m, 20H, Ph).

C₃₁H₂₇CrO₄P₃ (608.5) Ber. C 61.19 H 4.47 Cr 8.55
Gef. C 61.26 H 4.49 Cr 8.48 Molmasse 608 (MS/FD)

¹⁾ VI. Mitteil.: L. Weber und D. Wewers, Organometallics, im Druck.

²⁾ H. Schmidbaur, R. Herr und J. Riede, Chem. Ber. **117**, 2322 (1984).

^{3a)} G. Elsner in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. E1, S. 113, Thieme, Stuttgart 1982. – ^{3b)} R. L. Keiter, R. D. Borger, J. J. Hamerski, S. J. Garbis und G. S. Leotsakis, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5224 (1977). – ^{3c)} R. L. Keiter, Y. Y. Sun, J. W. Brodack und L. W. Cary, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2638 (1979). – ^{3d)} R. L. Keiter, S. L. Kaiser, N. P. Hanson, J. W. Brodack und L. W. Cary, Inorg. Chem. **20**, 283 (1981). – ^{3e)} B. N. Diel, R. C. Haltiwanger und A. D. Norman, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4698 (1982). – ^{3f)} E. Arpac und L. Dahlenburg, Angew. Chem. **94**, 929 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 931 (1982). – ^{3g)} J. Colquhoun, W. McFarlane und R. L. Keiter, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1984**, 455.

⁴⁾ H. Schmidbaur, R. Herr und J. Riede, Angew. Chem. **96**, 237 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 247 (1984).

- ⁵⁾ ^{5a)} *L. Weber, D. Wewers, W. Meyer und R. Boese*, Chem. Ber. **117**, 732 (1984). — ^{5b)} *L. Weber und D. Wewers*, Chem. Ber. **117**, 1103 (1984).
- ⁶⁾ *D. H. Williams und I. Fleming*, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 3. Aufl., S. 145, Thieme, Stuttgart 1975.
- ⁷⁾ ^{7a)} *L. Weber*, J. Organomet. Chem. **105**, C 9 (1976). — ^{7b)} *L. Weber und D. Wewers*, Chem. Ber. **118**, 541 (1985).
- ⁸⁾ *E. J. Corey und M. Chaykovsky*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1353 (1965).
- ⁹⁾ *B. M. Trost und M. J. Bogdanowicz*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5298 (1973); Org. Synth. **54**, 27 (1974).
- ¹⁰⁾ *H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Vornberger*, Chem. Ber. **105**, 1084 (1972).
- ¹¹⁾ *V. D. Bianco und S. Doronzo*, Inorg. Synth. **16**, 161 (1976).
- ¹²⁾ *W. Kuchen und H. Buchwald*, Chem. Ber. **91**, 2296 (1958).
- ¹³⁾ *G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider*, Z. Anorg. Allg. Chem. **443**, 42 (1978).
- ¹⁴⁾ *G. Fritz und W. Hölderich*, Z. Anorg. Allg. Chem. **442**, 104 (1976).
- ¹⁵⁾ *H. Hoffmann und P. Schellenbeck*, Chem. Ber. **99**, 1134 (1966).

[314/84]