

Eine effiziente Synthesemethode für Diarylallenyliden(pentacarbonyl)chrom- und -wolfram-Komplexe – Kristallstruktur von $(CO)_5Cr=C=C=CPh_2$

An Efficient Synthesis of Diarylallenylidene Pentacarbonyl Chromium and Tungsten Complexes – Crystal Structure of $(CO)_5Cr=C=C=CPh_2$

Helmut Fischer*, David Reindl, Gerhard Roth

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560 M 727, D-78434 Konstanz

Z. Naturforsch. **49b**, 1207–1214 (1994); eingegangen am 6. April 1994

Allenylidene Complexes, X-Ray

An efficient synthesis of diarylallenylidene pentacarbonyl chromium and tungsten complexes is presented. Irradiation of $M(CO)_6$ in THF affords $(CO)_5M[THF]$. Substitution of the THF ligand by diarylpropargylalcoholate and subsequent desoxygenation with $COCl_2$ gives the title compounds in good yield. The structure of diphenylallenylidene pentacarbonyl chromium has been determined by X-ray structure analysis.

Einleitung

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Allenylidenkomplexen werden in letzter Zeit intensiv untersucht. Allenylidenkomplexe tauchen beispielsweise als Zwischenstufen bei der katalytischen Cyclisierung bestimmter Propargylalkohole auf [1] und stellen potentielle Katalysatoren für die Alkinpolymerisation [2] bzw. Edukte für die Synthese von metallhaltigen Polymeren dar [3, 4]. Es ist zu erwarten, daß sich die Eigenschaften dieser „Metallakumulene“ von denen der organischen Analoga unterscheiden [5]. Bei ähnlichen linearen, ungesättigten metallorganischen Verbindungen wurde dies bereits in bezug auf das Lösungsverhalten sowie einen teilweise vorhandenen Flüssigkristall-Charakter bestätigt [3]. Von besonderem Interesse erscheint die Prüfung der NLO-Eigenschaften, die bei vergleichbaren Komplexen (siehe Grenzform **C**, Gl. (1)) des Typs $[D-C\equiv C(PtL_2)C\equiv C-A]$ ($L = PMe_2Ph$, $D/A = \pi$ -Donor/-Akzeptor) vor kurzem belegt wurden [6].

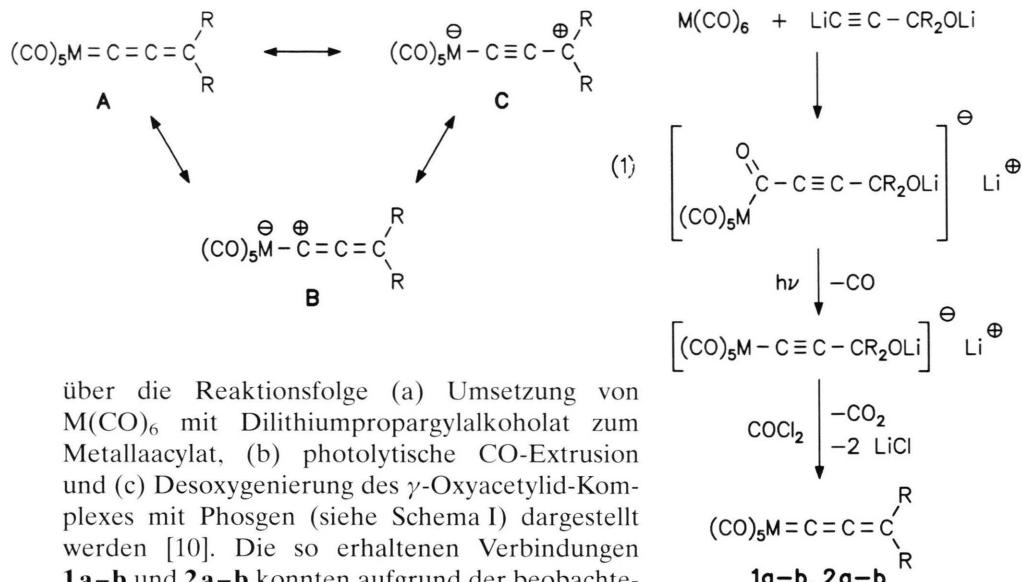
Für detaillierte Untersuchungen ist eine gute Zugänglichkeit der entsprechenden Allenylidenkomplexe Voraussetzung. Neben einem möglichst einfachen Syntheseweg sollte sich die Darstellungsmethode auch auf ein breites Substitutionspektrum der Allenylidenkomplexe anwenden lassen.

Bisherige Arbeiten haben gezeigt, daß die Reaktivität von Allenylidenkomplexen bei Verwendung entsprechender Substrate in Übereinstimmung mit den mesomeren Grenzstrukturen **B** und **C** (siehe Gl. (1)) durch einen einleitenden nukleophilen Angriff am metallgebundenen oder am terminalen Allenylidenkohlenstoff geprägt wird [7]. Dieser Reaktionsverlauf wird mit zunehmender Elektronendefizienz des Eduktkomplexes begünstigt und läßt sich, ähnlich wie bei Carbenkomplexen [8], zum einen durch die Wahl des Metalligandfragments und zum anderen über die Substituenten des terminalen Allenylidenkohlenstoffs beeinflussen. Während heteroatomsubstituierte Allenylidenkomplexe selbst mit starken Nukleophilen wie EtOH oder $HNEt_2$ nicht mehr reagieren [9], sind arylsubstituierte Allenylidenkomplexe wesentlich reaktionsfreudiger [7]. Diarylallenylidenkomplexe bieten darüber hinaus den Vorteil, daß sich deren elektronische Struktur gezielt durch zusätzliche Gruppen an den Arylresten unter Erhalt der sterischen Verhältnisse am MCCC-Fragment verändern läßt. Nur so erlauben physikalisch-chemische Untersuchungen, wie z. B. kinetische Messungen, eindeutige Aussagen über den Zusammenhang von Reaktivität und Elektronendichte bzw. Elektronenverteilung des Allenylidenfragments.

Präparative Ergebnisse

Einige Diarylallenyliden(pentacarbonyl)chrom- und -wolfram-Komplexe konnten bereits früher

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Fischer.



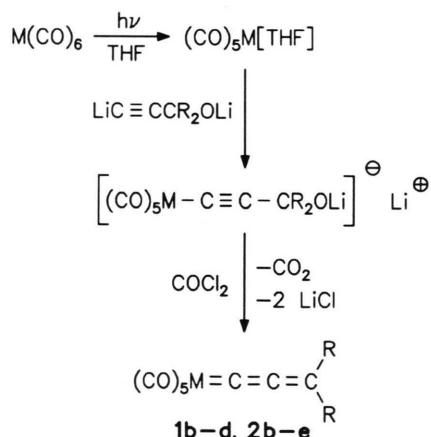
über die Reaktionsfolge (a) Umsetzung von $M(CO)_6$ mit Dilithiumpropargylalkoholat zum Metallaacylat, (b) photolytische CO-Extrusion und (c) Desoxygenierung des γ -Oxyacetylid-Komplexes mit Phosgen (siehe Schema I) dargestellt werden [10]. Die so erhaltenen Verbindungen **1a–b** und **2a–b** konnten aufgrund der beobachteten Zersetzung jedoch nur IR- und 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Prinzipiell sollte diese Synthesemethode, bei der der C_3 -Baustein in Form von doppelt deprotonierten Propargylalkoholen in die Koordinationssphäre des Metalls eingeführt wird, außerordentlich leistungsfähig sein, da die freien Alkohole einfach und in großer Variationsbreite bezüglich der Substituenten R am Carbinol-Kohlenstoff zugänglich sind [11].

Wir berichten nun über eine modifizierte Sequenz, die nicht nur deutlich höhere Ausbeuten liefert, sondern durch die Eliminierung von Nebenreaktionen auch die Isolierung der thermolabilen Derivate **1b–d** und **2b–e** erlaubt (siehe Schema II).

Die Bestrahlung von $M(CO)_6$ ($M = Cr, W$) in THF liefert die seit langem bekannten [12], in THF-Lösung stabilen $(CO)_5M[THF]$ -Komplexe. Werden diese bei R.T. mit (in THF aus dem Propargylalkohol und *n*-Butyllithium erhältlichem) Dilithiumpropargylalkoholat gerührt, ist bereits nach etwa zwei Stunden unter Farbumschlag der ursprünglich gelborangen $(CO)_5M[THF]$ -Lösung nach rotbraun die Umsetzung zu den γ -Oxyacetylidkomplexen abgeschlossen. Diese anionischen Verbindungen werden nicht isoliert, sondern nach Entfernen des Lösungsmittels bei $-80^\circ C$ direkt mit einer mit CH_2Cl_2 verdünnten, auf $-80^\circ C$ gekühlten Lösung von $COCl_2$ in Toluol versetzt. Bei Erwärmen auf $-30^\circ C$ nimmt die zunächst rot-

- 1: $M = Cr$ 2: $M = W$
 a: $R, R = o,o'$ -Biphenyldiyl
 b: $R = C_6H_5$

Schema I



- 1: $M = Cr$ 2: $M = W$
 b: $R = C_6H_5$, d: $R = C_6H_4OMe-p$,
 c: $R = C_6H_4Me-p$, e: $R = C_6H_4NMe_2-p$

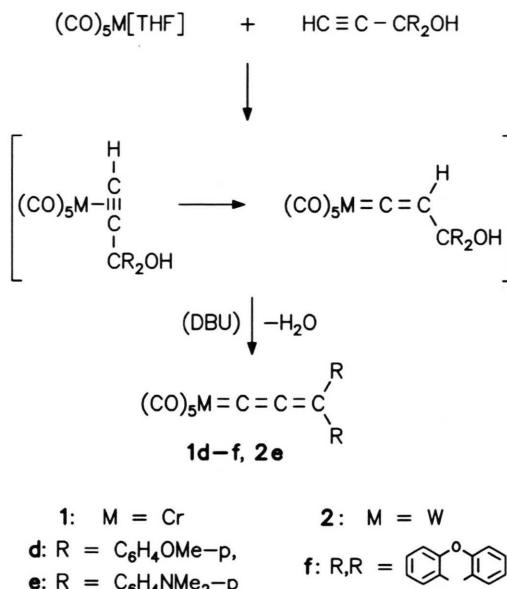
Schema II

braune Lösung die für diese Allenylidenkomplexe typische tiefblaue Farbe an. Die Komplexe **1b–d**, **1f** und **2b–d** können bei -30°C mit Pentan/Ether-Gemischen an Kieselgel chromatographiert (oder zumindest filtriert) und aus Pentan/Ether bei -80°C in Form von schwarzen Nadeln kristallisiert werden. Die polareren Verbindungen **1e** und **2e** müssen bei der Chromatographie mit THF eluiert und aus Pentan/THF oder CH_2Cl_2 kristallisiert werden. **1e–f** und **2e** sind im Gegensatz zu **1b–d** und **2b–d** sowohl in Substanz als auch in Lösung bei R.T. stabil. **1d** ist bei Raumtemperatur kristallin längere Zeit haltbar, zersetzt sich jedoch in Lösung im Verlauf von Stunden.

Von besonderem Vorteil erweist sich die als erster Syntheseschritt ausgeführte photolytische Decarbonylierung von $\text{M}(\text{CO})_6$. Die $(\text{CO})_5\text{M}[\text{THF}]$ -Komplexe werden nahezu quantitativ und ohne beobachtbare Bildung von Nebenprodukten gebildet. Sie sind in THF-Lösung bei -30°C mehrere Wochen unverändert haltbar.

Im Falle von **1d** und den thermisch stabilen Allenylidenkomplexen **1e–f** und **2e** ist in Anlehnung an die von Selegue [13] eingeführte Darstellung von $[\text{Cp}(\text{PMe}_3)_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2][\text{PF}_6]$ ein vereinfachter Syntheseweg möglich. Werden die entsprechenden Propargylalkohole den $(\text{CO})_5\text{M}[\text{THF}]$ -Lösungen zugesetzt und diese bei R.T. 1 h gerührt, dann ist ein Farbumschlag nach blau zu beobachten. Die von Selegue für den Rutheniumkomplex formulierte spontane Wasserabspaltung verläuft hier allerdings nur unvollständig. Das Gleichgewicht kann jedoch durch Einengen der Reaktionsansätze zur Trockne ebenfalls auf die Seite der Allenylidenkomplexe verschoben werden (siehe Schema III). Bei **1d** und **1f** muß bei gleicher Verfahrensweise DBU zugesetzt werden, um die H_2O -Eliminierung zu unterstützen.

Die IR-Spektren der Diarylallenylidenkomplexe zeigen neben den für Pentacarbonyl-Komplexe erwarteten Banden jeweils eine starke Absorption der CCC-Schwingung. In den ^{13}C -NMR-Spektren ist deutlich der mesomere Einfluß der *p*-Arylsubstituenten auf das Allenylidensystem ersichtlich (siehe Tab. I). So korreliert beispielsweise die Lage der C^1 - und C^2 -Resonanzen in der Reihe **1b–e** gut mit den entsprechenden Hammett-Koeffizienten σ_p . Die Signale rücken mit abnehmender Donorstärke der *p*-Arylgruppen zu tieferem Feld. Entsprechendes gilt, wenn auch weniger stark aus-



Schema III

Tab. I. Ausgewählte ^{13}C -NMR-Resonanzen (δ bez. auf TMS) und λ_{max} (nm, $\lg \epsilon$) für **1** und **2**.

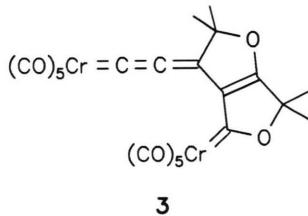
Verb.	trans-CO	C^1	C^2	C^3	λ_{max} ($\lg \epsilon$)
1b	239,0	334,2	142,0	156,2	636 (4,29)
1c	237,6	327,1	139,7	157,4	656 (4,40)
1d	235,3	313,9	135,5	157,0	680 (5,33)
1e	229,7	261,0	126,9	159,0	686 (4,64)
1f	232,6	290,6	139,2	169,3	732 (4,48)
2b	217,7	302,5	145,0	155,5	600 (4,40)
2c	216,5	295,0	142,9	157,6	638 (4,42)
2d	n. gef.	273,4	137,8	157,8	660 (4,08)
2e	n. gef.	259,2	147,9	161,0	658 (4,77)

geprägt, für die Resonanz der *trans*-CO-Gruppe. Die zunehmende Tieffeldverschiebung des Signals verläuft parallel zur Abnahme des σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses des Allenylidenliganden und damit der Zunahme der Bedeutung der Grenzform **A** (Gl. (1)) in der Reihe **1e**, **1f**, **1d**, **1c**, **1b** bzw. **2e**, **2d**, **2c**, **2b**. Im Vergleich zu Carbenkomplexen mit entsprechendem Substitutionsmuster [14] liegen bei den „kumulogenen Carbenkomplexen“ [15] **1** und **2** die C^1 -Resonanzen bei höherem Feld. Dies legt die Vermutung nahe, daß in Allenylidenkomplexen die M–C-Bindungsordnung niedriger ist als in Carbenkomplexen. Für **1f** wird ein im Verhältnis zu **1b–e** ungewöhnlicher Tief-

feldshift der C³-Resonanz gefunden, welcher nur mit der durch die Sauerstoffbrücke erzwungenen Planarität am C³-Kohlenstoff erklärt werden kann. Die blauen Lösungen von **1** und **2** zeigen im UV/Vis-Spektrum um 650 nm eine breite, intensive Absorption (siehe Tab. I). Diese kann einem MLCT-Übergang zugeordnet werden, der mit zunehmender Donorfähigkeit der *p*-Arylsubstituenten langwellig verschoben wird.

Festkörperstruktur von **1b**

Am (CO)₅M-Fragment wurden bislang neben der Verbindung **3** [16] lediglich drei aminosubstituierte Allenylidenkomplexe (M = Cr) röntgenstrukturanalytisch untersucht [9, 15].



Wie zu erwarten, belegen bei den Aminoallenylidenkomplexen die für die Cr–C¹–C²–C³-Kette erhaltenen Strukturparameter ein großes Gewicht der mesomeren Grenzform **C** (Gl. (1)), da der Aminosubstituent als starker π -Donor die Ladungstrennung im Komplex begünstigt. Eine signifikante Bedeutung der „echten“ Allenylidengeometrie (Grenzform **A**, Gl. (1)) ist dagegen nur dann zu erwarten, wenn der Allenylidenligand Substituenten trägt, die nicht oder nur wenig mit dem C³-Zentrum wechselwirken können.

Um diese Annahmen zu überprüfen, wurde ein geeigneter Einkristall von **1b** einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen (siehe Abb. 1 und Tab. II).

Während im allgemeinen bei (CO)₅ML-Komplexen die M–CO(*trans*)-Bindung kürzer als die M–CO(*cis*)-Bindungen ist, sind diese in **1b** nahezu gleich lang (Cr(1)–C(5) = 1,912(3) Å, Cr(1)–CO(*cis*) = 1,905 Å (gemittelt)) und nur geringfügig kürzer als der Cr(1)–C(6)-Abstand (1,931(2) Å). Dies belegt den geringen σ -Donor/ π -Akzeptor-Charakter des Allenylidenliganden. Der Cr(1)–C(6)-Abstand ist demjenigen in **3** (1,913(7) Å) vergleichbar und deutlich kürzer als in den Aminoallenylidenkomplexen (1,993–2,015 Å) [9, 15]. Trotz der zusätzlichen C₂-Einheit

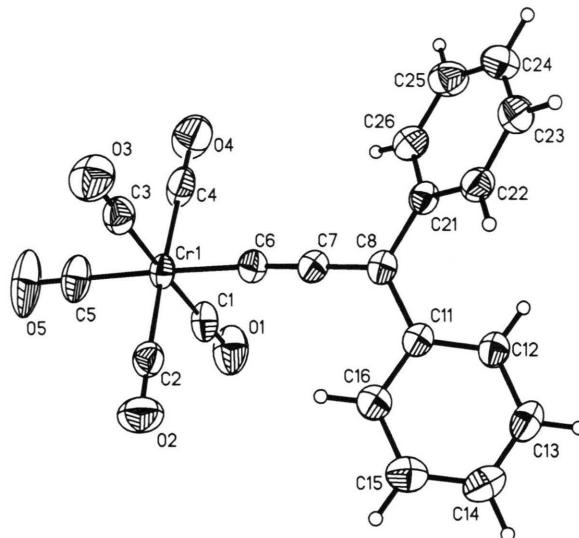


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **1b** im Kristall (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad): Cr(1)–C(1) 1,915(3), Cr(1)–C(2) 1,896(3), Cr(1)–C(3) 1,906(3), Cr(1)–C(4) 1,904(3), Cr(1)–C(5) 1,912(3), Cr(1)–C(6) 1,931(2), C(6)–C(7) 1,249(3), C(7)–C(8) 1,358(3), C(8)–C(11) 1,476(3), C(8)–C(21) 1,467(3); Cr(1)–C(6)–C(7) 176,7(2), C(6)–C(7)–C(8) 179,5(3), C(7)–C(8)–C(11) 119,4(2), C(7)–C(8)–C(21) 120,0(2), C(11)–C(8)–C(21) 120,6(2).

zwischen Metallzentrum und sp²-Kohlenstoff (C(8)) in **1b**) nehmen die Phenylringe in **1b** analog zu den Substituenten in Carbenkomplexen [8] eine staggered-Konformation bezüglich der *cis*-CO-Gruppen am Chrom ein. Die Metallakumulen-Kette (Cr(1)–C(6)–C(7)–C(8)) ist nahezu linear. Da die Arylreste in **1a** nicht koplanar mit dem Allenylidenfragment vorliegen (Winkel zwischen der C(11)–C(8)–C(21)-Ebene und den Phenylringen: 27,0° bzw. 35,4°), ist eine mesomere Wechselwirkung mit dem Metallzentrum weitgehend auszuschließen. Im Vergleich zu den erwähnten Aminoallenylidenkomplexen [9, 15] liegen in **1b** (ähnlich wie in **3** [16]) die formalen Allenyliden-C=C-Doppelbindungen näher an den Werten von vergleichbaren Kumulenen: C(6)–C(7) = 1,249(3) Å gegenüber der C_{sp}–C_{sp}²-Bindung in Tetraphenylbutatrien mit 1,260 Å [17] und C(7)–C(8) = 1,358(3) Å gegenüber der C_{sp}–C_{sp}²-Bindung in Tetraphenylbutatrien mit 1,348 Å [17]. Die mesomere Grenzform **A** (Gl. (1)) gewinnt also von den heteroatomsubstituierten Chromallenylidenkom-

plexen [9, 15] über die *p*-donorsubstituierten Verbindungen **1e**, **1d** und **1c** bis hin zu **1b** als Stammverbindung der Diarylallenylidenkomplexe zunehmend an Bedeutung. In der gleichen Richtung sollte auch bei den Komplexen **2** der Kumulencharakter zunehmen.

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Schwingungsparameter (\AA^2) für **1b** (U_{eq} repräsentiert ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cr(1)	0.4222(1)	0.0298(1)	0.1198(1)	0.035(1)
C(1)	0.4523(2)	0.1390(5)	0.1876(1)	0.047(1)
O(1)	0.4646(2)	0.2039(4)	0.2279(1)	0.074(1)
C(2)	0.3671(3)	-0.2246(5)	0.1482(1)	0.042(1)
O(2)	0.3328(2)	-0.3748(4)	0.1657(1)	0.067(1)
C(3)	0.3884(2)	-0.0732(5)	0.0520(1)	0.044(1)
O(3)	0.3683(2)	-0.1299(4)	0.0111(1)	0.069(1)
C(4)	0.4665(3)	0.2905(5)	0.0905(1)	0.051(1)
O(4)	0.4897(3)	0.4454(4)	0.0717(1)	0.081(1)
C(5)	0.5881(3)	-0.0797(5)	0.1214(1)	0.054(1)
O(5)	0.6849(2)	-0.1502(5)	0.1217(1)	0.095(1)
C(6)	0.2523(2)	0.1297(4)	0.1191(1)	0.035(1)
C(7)	0.1423(2)	0.1892(4)	0.1211(1)	0.035(1)
C(8)	0.0224(2)	0.2525(4)	0.1235(1)	0.032(1)
C(11)	-0.0517(2)	0.1561(4)	0.1614(1)	0.031(1)
C(12)	-0.1454(2)	0.2702(4)	0.1818(1)	0.038(1)
C(13)	-0.2079(2)	0.1833(5)	0.2204(1)	0.047(1)
C(14)	-0.1794(3)	-0.0171(5)	0.2380(1)	0.050(1)
C(15)	-0.0866(3)	-0.1330(5)	0.2177(1)	0.046(1)
C(16)	-0.0231(2)	-0.0461(4)	0.1801(1)	0.037(1)
C(21)	-0.0318(2)	0.4177(4)	0.0890(1)	0.033(1)
C(22)	-0.1570(2)	0.4132(4)	0.0693(1)	0.040(1)
C(23)	-0.2044(3)	0.5694(5)	0.0358(1)	0.050(1)
C(24)	-0.1290(3)	0.7301(5)	0.0223(1)	0.054(1)
C(25)	-0.0056(3)	0.7374(5)	0.0416(1)	0.051(1)
C(26)	0.0445(3)	0.5820(4)	0.0740(1)	0.042(1)

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (N_2 oder Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na , CaH_2) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. J. T. Baker) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf reine Substanzen und sind nicht optimiert. Die eingesetzten Propragylalkohole wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt [11a]. Alle anderen Chemikalien waren handelsüblich. Die NMR-Resonanzen sind auf TMS bezogen und, soweit nicht anders angegeben, bei R.T. gemessen.

1) Darstellung der $(\text{CO})_5\text{M}[\text{THF}]$ -Lösungen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)

In einer 500-ml-Bestrahlungsapparatur werden 300 ml THF mit 30 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$ (6,60 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. 10,56 g $\text{W}(\text{CO})_6$) gerührt. Durch das Gemisch wird ein kontinuierlicher Inertgasstrom (N_2 , Argon) geleitet. Mittels einer wassergekühlten (ca. 12 °C) Hg-Dampf-Tauchlampe (150 W) wird so lange bestrahlt, bis die $\text{M}(\text{CO})_6$ -Absorption im IR-Spektrum der Reaktionslösung ($\text{Cr}(\text{CO})_6$: $\nu_{\text{CO}}(\text{THF}) = 1979 \text{ cm}^{-1}$; $\text{W}(\text{CO})_6$: $\nu_{\text{CO}}(\text{THF}) = 1975 \text{ cm}^{-1}$) gerade noch sichtbar ist. Die gelb-orange Lösungen sind bei -30 °C mehrere Wochen haltbar. a) $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{THF}]$: IR (THF), cm^{-1} : $\nu(\text{CO}) = 2072 \text{ vw}, 1938 \text{ vs}, 1886 \text{ m}$. b) $(\text{CO})_5\text{W}[\text{THF}]$: IR (THF), cm^{-1} : $\nu(\text{CO}) = 2074 \text{ vw}, 1929 \text{ vs}, 1891 \text{ w}$.

2) Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Diarylallenyliden(pentacarbonyl)chrom- und -wolfram-Komplexe **1b–d** und **2b–e**

Eine Lösung von 5 mmol des jeweiligen Propragylalkohols in 30 ml THF wird bei -80 °C mit 12 mmol (7 ml einer 1,6-M-Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt und unter Erwärmen auf R.T. 30 min gerührt. Zur jeweiligen Lösung werden bei R.T. 5 mmol $(\text{CO})_5\text{M}[\text{THF}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) in THF (siehe 1) gegeben und 2 h bis zum Verschwinden der $(\text{CO})_5\text{M}[\text{THF}]$ -Absorption im IR-Spektrum gerührt. Die erhaltene rotbraune Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand auf -80 °C gekühlt. In einem zweiten Gefäß wird eine Lösung von 5 mmol COCl_2 (2,6 ml einer 1,93-M-Lösung in Toluol) in 30 ml CH_2Cl_2 auf -80 °C gekühlt und zum trockenen Rückstand gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Erwärmen auf -30 °C gerührt, wobei eine intensiv blaue Lösung entsteht. Das entstandene LiCl wird durch Zugabe von 90 ml Pentan und 10 ml Ether gefällt und die Lösung bei -20 °C über 5 cm Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird bei -20 °C zur Trockne eingeengt und der Rückstand aus Pentan/Ether-Gemischen kristallisiert.

a) Pentacarbonyl(diphenylallenyliden)chrom (**1b**)

Ausgehend von 1,04 g 1,1-Diphenylprop-2-in-1-ol. Kristallisation aus Pentan/Ether 30:1 (15 ml). Schwarze Nadeln. Ausb. 1,1 g (58% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Schmp. 58 °C (Zers.). - IR (Pantan), cm^{-1} : $\nu(\text{CO}) = 2067 \text{ vs}, 1995 \text{ s}, 1974 \text{ s}; \nu(\text{CCC}) = 1930 \text{ m}$. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,9 - 7,4 \text{ (m)}$. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 334,2 \text{ (C}^1\text{)}, 239,0 \text{ (trans-CO)}, 215,0 \text{ (cis-CO)}, 156,2 \text{ (C}^3\text{)}, 142,0 \text{ (C}^2\text{)}, 131,5$,

128,7 (aromat.). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 636 (4,29), 352 nm (4,23).

$C_{20}\text{H}_{10}\text{CrO}_5$ (382,3)

Ber. C 62,83 H 2,64%,
Gef. C 62,92 H 2,91%.

b) Bis(*p*-tolyl)allenyliden(pentacarbonyl)chrom (**1c**)

Ausgehend von 1,18 g 1,1-Bis(*p*-tolyl)prop-2-in-1-ol. Kristallisation aus Pentan/Ether 30:1 (31 ml). Schwarze Nadeln. Ausb. 1,0 g (51% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Schmp. 96 °C (Zers.). – IR (Pentan), cm^{-1} : $\nu(\text{CO})$ = 2064 vs, 1981 s, 1976 s; $\nu(\text{CCC})$ = 1931 m. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7,8–7,2 (m, 8H, $2 \times \text{C}_6\text{H}_4$), 2,43 (s, 6H, $2 \times p\text{-Me}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 327,1 (C^1), 237,6 (*trans*-CO), 215,3 (*cis*-CO), 157,4 (C^3), 139,7 (C^2), 142,9, 132,0, 129,5 (aromat.), 21,8 (*p*-Me). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 656 (4,40), 362 nm (4,25).

$C_{22}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$ (410,3)

Aufgrund der Zersetzung bei R.T. konnte von **1c** bislang keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

c) Bis(*p*-methoxyphenyl)allenyliden(pentacarbonyl)chrom (**1d**)

Ausgehend von 1,34 g 1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)prop-2-in-1-ol. Kristallisation aus Pentan/Ether 6:1 (35 ml). Schwarze Nadeln. Ausb. 0,97 g (44% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Schmp. ab 150 °C Zers. – IR (Et_2O), cm^{-1} : $\nu(\text{CO})$ = 2063 m, 1971 m, 1960 m; $\nu(\text{CCC})$ = 1934 vs. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7,9–6,9 (m, 8H, $2 \times \text{C}_6\text{H}_4$), 3,91 (s, 6H, $2 \times p\text{-OMe}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 313,9 (C^1), 235,3 (*trans*-CO), 215,8 (*cis*-CO), 157,0 (C^3), 135,5 (C^2), 163,4, 134,5, 114,2 (aromat.), 55,7 (*p*-OMe). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 680 (5,33), 422 nm (5,21). – EI-MS, m/z (%) = 442 (0,15) [M^+], 52 (100) [Cr^+].

$C_{22}\text{H}_{14}\text{CrO}_7$ (442,3)

Ber. C 59,73 H 3,19%,
Gef. C 59,32 H 3,32%.
Molmasse 442 (MS).

d) Pentacarbonyl(diphenylallenyliden)wolfram (**2b**)

Ausgehend von 1,04 g 1,1-Diphenylprop-2-in-1-ol. Kristallisation aus Pentan/Ether 50:1 (30 ml). Schwarze Nadeln. Ausb. 0,98 g (38% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 67 °C (Zers.). – IR (Pentan), cm^{-1} : $\nu(\text{CO})$ = 2077 s, 1986 s, 1969 vs; $\nu(\text{CCC})$ = 1923 m. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7,9–7,2 (m, –

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 302,5 (C^1), 217,7 (*trans*-CO), 194,0 (*cis*-CO, $J_{\text{WC}} = 126$ Hz), 155,5 (C^3), 145,0 (C^2), 131,1, 130,3, 129,3 (aromat.). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 600 (4,45), 352 nm (4,14).

$C_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{W}$ (514,1)

Ber. C 46,72 H 1,96%,
Gef. C 47,22 H 2,21%.

e) Bis(*p*-tolyl)allenyliden(pentacarbonyl)wolfram (**2c**)

Ausgehend von 1,18 g 1,1-Bis(*p*-tolyl)prop-2-in-1-ol. Kristallisation aus Pentan/Ether 6:1 (35 ml). Schwarzes Pulver. Ausb. 1,0 g (37% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 54 °C (Zers.). – IR (Et_2O), cm^{-1} : $\nu(\text{CO}, \text{CCC})$ = 2075 m, 1975 s, 1960 s, 1927 vs. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , –35 °C): δ = 7,87–7,22 (m, 8H, $2 \times \text{C}_6\text{H}_4$), 2,30 (s, 6H, $2 \times p\text{-Me}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , –35 °C): δ = 295,0 (C^1), 216,5 (*trans*-CO), 195,6 (*cis*-CO, $J_{\text{WC}} = 125$ Hz), 157,6 (C^3), 142,9 (C^2), 142,9, 142,1, 131,1, 130,0 (aromat.), 22,3 (*p*-Me). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 638 (4,42), 380 nm (4,19).

$C_{22}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{W}$ (542,2)

Aufgrund der Zersetzung bei R.T. konnte von **2c** bislang keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

f) Bis(*p*-methoxyphenyl)allenyliden(pentacarbonyl)wolfram (**2d**)

Ausgehend von 1,34 g 1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)prop-2-in-1-ol. Kristallisation aus Pentan/Ether 6:1 (20 ml). Schwarzes Pulver. Ausb. 0,97 g (44% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). – IR (Et_2O), cm^{-1} : $\nu(\text{CO})$ = 2072 w, 1966 m, 1952 vs; $\nu(\text{CCC})$ = 1926 m. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , –10 °C): δ = 7,96–6,93 (m, 8H, $2 \times \text{C}_6\text{H}_4$), 3,93 (s, 6H, $2 \times p\text{-OMe}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 273,4 (C^1), 195,3 (*cis*-CO; *trans*-CO n. gef.), 157,8 (C^3), 137,8 (C^2), 163,4, 134,0, 130,5, 114,8 (aromat.), 55,4 (*p*-OMe). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 660 (4,08), 426 nm (4,07).

$C_{22}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{W}$ (574,2)

Aufgrund der Zersetzung bei R.T. konnte von **2d** bislang keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

g) Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)allenyliden(pentacarbonyl)wolfram (**2e**)

Ausgehend von 1,47 g 1,1-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)prop-2-in-1-ol. Schwarzes Pulver. Kristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 1:4 (30 ml).

Ausbeute: 1,38 g (46% bez. auf $W(CO)_6$). Schmp. ab 150 °C Zers. – IR (CH_2Cl_2), cm^{-1} : $\nu(CO, CCC) = 2070$ w, 1959 s, 1930 vs, 1907 s, sh. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7,9$ –6,6 (m, 8H, $2 \times C_6H_4$), 3,14 (s, 12H, $2 \times p\text{-NMe}_2$). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 259,2$ (C^1), 197,7 (*cis*-CO, $J_{WC} = 102$ Hz; *trans*-CO n. gef.), 161,0 (C^3), 147,9 (C^2), 154,7, 136,9, 131,1, 112,2 (aromat.), 40,6 ($p\text{-NMe}_2$). – UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\lg \varepsilon) = 658$ (4,77), 572 (4,86), 402 nm (3,85). – EI-MS, m/z (%): 600 (0,2) [M^+], 296 (46) [$W(CO)_4^+$], 268 (100) [$W(CO)_3^+$].

$C_{24}H_{20}N_2O_5W$ (600,3)

Ber. C 48,02 H 3,36 N 4,67%,
Gef. C 48,00 H 3,43 N 4,67%.
Molmasse 600 (MS, ^{184}W).

*3) Synthesevorschriften zur vereinfachten Darstellung der Diarylallenyliden(pentacarbonyl)chrom- und -wolfram-Komplexe **1d–f** und **2e***

*a) Bis(*p*-methoxyphenyl)allenyliden(pentacarbonyl)chrom (**1d**)*

Eine frisch dargestellte Lösung von 10 mmol ($CO)_5Cr[THF]$ (siehe 1) in 100 ml THF wird mit 2,68 g (10 mmol) 1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)prop-2-in-1-ol und 0,1 ml (0,6 mmol) DBU versetzt. Es wird 1 h bei R.T. gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird bei –20 °C an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan/ Et_2O (1:1) wird die tiefblaue Produktzone eluiert. Kristallisation aus Pentan/ Et_2O 3:1 (60 ml). Schwarze Nadeln. Ausb. 2,60 g (45% bez. auf $Cr(CO)_6$). Für die spektroskopischen Daten siehe 2c.

*b) Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)allenyliden(pentacarbonyl)chrom (**1e**)*

Eine Lösung von 50 mmol ($CO)_5Cr[THF]$ (siehe 1) wird mit 15,0 g (51 mmol) 1,1-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)prop-2-in-1-ol 1 h bei R.T. gerührt. Die blaue Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei –20 °C chromatographiert. Zunächst werden mit Et_2O braun gefärbte Verunreinigungen eluiert. Anschließend läuft mit THF die blaue Produktzone ab. Kristallisation aus CH_2Cl_2 (90 ml) liefert ein schwarzes Pulver. Ausb. 18,0 g (77% bez. auf $Cr(CO)_6$). Schmp. 148 °C (Zers.). – IR (Et_2O), cm^{-1} : $\nu(CO, CCC) = 2063$ w, 1961 m, 1944 vs, 1920 vs. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 0 °C): $\delta = 7,9$ –6,9 (m, 8H, $2 \times C_6H_4$), 3,24 (s, 12H, $2 \times p\text{-NMe}_2$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 0 °C): $\delta = 261,0$ (C^1), 229,7 (*trans*-CO), 217,4 (*cis*-CO), 159,0 (C^3), 126,9 (C^2), 153,5, 136,3, 130,2, 111,3 (aromat.), 40,3

($p\text{-NMe}_2$). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\lg \varepsilon$) = 686 (4,56), 560 (4,73), 410 nm (3,87).

$C_{24}H_{20}CrN_2O_5$ (468,4)

Ber. C 61,54 H 4,30 N 5,98%,
Gef. C 61,72 H 4,28 N 5,85%.

c) Pentacarbonyl[(o,o'*-diphenyletherdiyl)allenyliden]chrom (**1f**)*

Die Darstellung erfolgt analog zu **1d** (siehe 3a), ausgehend von 30 mmol ($CO)_5Cr[THF]$ (siehe 1), 7,30 g (33 mmol) 9-Ethynyl-9-hydroxyxanthen und 0,2 ml (1,2 mmol) DBU. Nach Chromatographie an Kieselgel bei –20 °C mit Et_2O und Kristallisation aus CH_2Cl_2 (60 ml) erhält man **1f** in Form von goldglänzenden schwarzen Nadeln. Ausb. 5,9 g (50% bez. auf $Cr(CO)_6$ [18]). Schmp. 145 °C. – IR (CH_2Cl_2), cm^{-1} : $\nu(CO, CCC) = 2063$ m, 1958 m, sh, 1938 vs. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 0 °C): $\delta = 8,33$, 8,30, 7,84, 7,81, 7,78, 7,58, 7,55, 7,51, 7,48, 7,45 (m, *o,o'*-Diphenyletherdiyl). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 0 °C): $\delta = 290,6$ (C^1), 232,6 (*trans*-CO), 216,1 (*cis*-CO), 169,3 (C^3), 139,2 (C^2), 154,2, 135,1, 129,7, 126,2, 125,8, 118,3 (aromat.). – UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\lg \varepsilon) = 732$ nm (4,51). – FAB-MS, $m/z = 396$ [M^+].

$C_{20}H_8CrO_6$ (396,3)

Ber. C 60,62 H 2,03%,
Gef. C 60,76 H 2,06%.
Molmasse 396 (MS).

*d) Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)allenyliden(pentacarbonyl)wolfram (**2e**)*

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgt analog zu **1e** (siehe 3b) aus 5 mmol ($CO)_5W[THF]$ (siehe 1) und 1,47 g (5 mmol) 1,1-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)prop-2-in-1-ol. Kristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 1:5 (30 ml) liefert ein schwarzes Pulver. Ausb. 2,1 g (70% bez. auf $W(CO)_6$). Für die spektroskopischen Daten siehe 2g.

*4) Röntgenstrukturanalyse von **1b***

Kristalldaten

$C_{20}H_{10}CrO_5$, Molmasse 382,3, Kristallgröße $0,3 \times 0,3 \times 0,3$ mm 3 [aus Toluol/Ether/Pentan (5:1:10) erhalten], monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10,756(2)$, $b = 6,3290(10)$, $c = 26,417(5)$ Å, $\beta = 95,90(2)$ °, $V = 1788,8(6)$ Å 3 , $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1,419$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo-K_{\alpha}) = 0,648$ mm $^{-1}$, $F(000) = 776$, Temp. –31 °C, Wyckoff-Scan, 2θ -Bereich: 4,0 bis 54,0°, Geschwindigkeit variabel, 2,0 bis 29,3° min $^{-1}$ in ω , 3883 unabhängige Reflexe, 2967 Re-

flexe mit $I > 3\sigma(I)$, 235 verfeinerte Parameter, $R = 0,044$, $R_w = 0,044$, $\Delta\varrho_{\text{fin}} = 0,39 \text{ e \AA}^{-3}$.

Ein Einkristall von **1b** wurde bei R.T. in ein Markröhrenchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Die Struktur wurde unter Verwendung des Programm pakets SHELXTL PLUS mit Patterson-Methoden gelöst. Die Lagen der

H-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und ihre Ortskoordinaten zusammen mit denen der dazugehörigen C-Atome als „riding model“ verfeinert. Alle anderen Atomlagen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix verfeinert. Die Koordinaten der Nicht-H-Atome sind in Tab. II zusammengestellt. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt [19].

- [1] B. M. Trost, J. A. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5476 (1992).
- [2] S. J. Landon, P. M. Shulman, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6739 (1985).
- [3] N. Hagahira, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **41**, 149 (1981).
- [4] J. P. Collman, J. T. McDevitt, C. R. Leidner, G. T. Yee, J. B. Torrance, W. A. Little, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4606 (1987).
- [5] P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **15**, 348 (1982).
- [6] H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 188 (1991) und dort zitierte Literatur.
- [7] a) Übersicht: M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **91**, 197 (1991);
b) H. Berke, G. Huttner, J. von Seyerl, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1277 (1981);
c) H. Berke, P. Härter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **36b**, 929 (1981);
d) H. Fischer, G. Roth, D. Reindl, C. Troll, *J. Organomet. Chem.* **454**, 133 (1993);
e) N. Pirio, D. Touchard, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 980 (1991);
f) N. Pirio, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **462**, C18 (1993).
- [8] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim (1983).
- [9] F. Stein, M. Duetsch, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Organometallics* **12**, 2556 (1993). Die besprochenen Aminoallenylidenkomplexe reagieren lediglich mit HNMe_2 .
- [10] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115**, 695 (1982).
- [11] a) M. M. Midland, *J. Org. Chem.* **40**, 2250 (1975);
b) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.* **2**, 819 (1957).
- [12] W. Strohmeier, K. Gerlach, *Chem. Ber.* **94**, 398 (1961).
- [13] J. P. Selegue, *Organometallics* **1**, 217 (1982).
- [14] B. E. Mann, B. F. Taylor, ^{13}C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London (1981).
- [15] E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* **88**, 683 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 623 (1976).
- [16] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **219**, 317 (1981).
- [17] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5627 (1975).
- [18] Bei ansonsten gleicher Durchführung kann statt des Propargylalkohols auch der entsprechende Ether 9-Ethynyl-9-trimethylsilyloxyxanthen eingesetzt werden. Ausb. 8.3 g (70% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$).
- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58192, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.