

Jürgen Deberitz und Heinrich Nöth

## Triphenylphosphorin-chrom(0)-tricarbonyl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 26. März 1970)



Die Umsetzung von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin mit Chromhexacarbonyl liefert in siedendem Dibutyläther rotbraunes 2.4.6-Triphenyl-phosphorin-chrom(0)-tricarbonyl. Die IR-, NMR- und Massenspektren der Verbindung sprechen für ein  $\pi$ -gebundenes Phosphorinsystem.

### (Triphenylphosphorine)chromium(0)tricarbonyl

Reaction of 2,4,6-triphenylphosphorine with chromium hexacarbonyl in boiling dibutyl ether affords the red-brown crystalline (2,4,6-triphenylphosphorine)chromium(0)tricarbonyl. The i. r., n.m.r., and mass spectra of this complex suggest a  $\pi$ -bonded phosphorin ring system.



Reine und gemischte carbocyclische Komplexe der Übergangsmetalle mit zentrisch über 4, 6 oder 8  $\pi$ -Elektronen gebundenen Carbocyclen sind seit langem bekannt, erheischen aber auch heute noch präparatives und bindungstheoretisches Interesse. Im Gegensatz dazu kennt man nur wenige Komplexe mit  $\pi$ -gebundenen aromatischen Heterocyclen; insbesondere sind reine  $\pi$ -Heterocyclenkomplexe unbekannt. Als erster Typ dieser Art wurde das  $\pi$ -Thiophen-chrom(0)-tricarbonyl<sup>1)</sup> aufgefunden. Ihm folgte wenig später das Thiophen-eisen(0)-dicarbonyl<sup>2)</sup> sowie das Picolin-chrom(0)-tricarbonyl<sup>3)</sup> als Vertreter eines  $\pi$ -gebundenen, sechsgliedrigen Heterocyclus. Weitere Koordinationsverbindungen leiten sich vom Pyrrol ab<sup>4,5)</sup>. Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Bildung von Komplexen mit  $\pi$ -gebundenem Heterocyclus liegt offenbar darin, daß das Heteroatom als  $\sigma$ -Donor wirkt und leicht ein CO-Molekül oder mehrere CO-Gruppen eines Metallcarbonyls substituiert, daß aber das „Umklappen“ des  $\sigma$ -gebundenen aromatischen Heterocyclus unter Substitution von weiteren CO-Molekülen zum  $\pi$ -gebundenen Heterocyclus-Komplex offenbar erst unter Bedingungen erfolgt, die an oder über der thermischen Stabilitätsgrenze der sich bildenden Verbindung liegen.

Versuche,  $\pi$ -komplex gebundene Phosphole darzustellen, führten zu  $\sigma$ -Komplexen, in denen das P-Atom des Ringsystems als  $\sigma$ -Donor fungiert — beispielsweise liefert die Reaktion von 1.2.5-Triphenyl-phosphol mit den Hexacarbonylen von Cr, Mo und W Pentacarbonyle vom Typ 1<sup>6)</sup>, und selbst die Verdrängung von Toluol aus  $\pi$ -Toluol-molybdän(0)-tricarbonyl durch das Phosphol führt nicht zum  $\pi$ -Triphenylphosphol-molybdän(0)-tricarbonyl, sondern zu  $\sigma$ -Bis(1.2.5-triphenyl-phosphol)-molybdän(0)-tetracarbonyl 2. Allerdings

1) E. O. Fischer und K. Öfele, Chem. Ber. **91**, 2395 (1958).

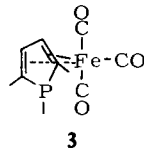
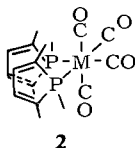
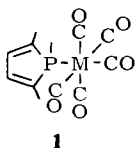
2) R. Burton, M. L. H. Green, E. W. Abel und G. Wilkinson, Chem. and Ind. [London] **1958**, 1592.

3) E. O. Fischer und K. Öfele, Chem. Ber. **93**, 1156 (1960).

4) K. R. Jishi und P. L. Pauson, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 326.

5) R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. **3**, 796 (1964).

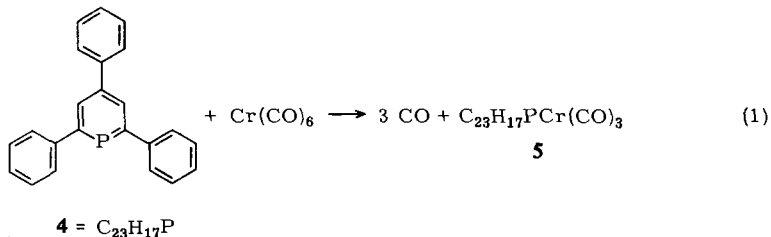
6) R. C. Cookson, G. W. A. Fowles und D. K. Jenkins, J. chem. Soc. [London] **1965**, 6406.



können die beiden C=C-Doppelbindungen des Phosphols zur  $\pi$ -Komplexbindung herangezogen werden; aus 1.2.5-Triphenyl-phosphol und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  erhält man **3**<sup>6,7)</sup>. Obwohl das Phosphol-System ein formales Homologes des Pyrrols und mit  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  isoelektronisch ist, verhält es sich chemisch wie ein Phosphin bzw. Dien<sup>8)</sup>, und dies gilt auch für das komplex-chemische Verhalten.

Ein weiteres phosphorhaltiges, von Märkl entdecktes Ringsystem ist das Phosphorin (Phosphabenzol), von dem bereits zahlreiche Derivate bekannt sind<sup>9-11)</sup>. Die beträchtliche Stabilität sowie das chemische Verhalten der Phosphorinderivate<sup>9-12)</sup> legen nahe, daß dem Heterocyclus ein resonanzstabilisiertes  $6\pi$ -Elektronensystem zu Grunde liegt. Strukturuntersuchungen beweisen den fast planaren Bau des Heterocyclus<sup>13,14)</sup>, die beiden gleichlangen P-C-Abstände eine entsprechende Delokalisierung der P=C-Doppelbindung (vgl. **4**). Wir überprüften daher, ob von diesem System ein Metallkomplex mit  $\pi$ -gebundenem Phosphorinring darstellbar ist, nachdem wir festgestellt hatten, daß das P-Atom von 2.4.6-trisubstituierten Phosphorinen  $\sigma$ -Donoreigenschaften gegenüber Übergangsmetall(0)-Verbindungen aufweist<sup>15)</sup>.

Von den Versuchen, ein 2.4.6-Triphenyl-phosphorin-chrom(0)-tricarbyl (**5**) darzustellen<sup>16)</sup> führte das Erhitzen eines Gemisches von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin (**4**) mit Chromhexacarbonyl in siedendem Dibutyläther zum Erfolg. Das gemäß (**1**)



7) E. H. Brave, W. Hübel und J. Caplier, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4406 (1961).

8) G. Märkl, Angew. Chem. **77**, 1109 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1023 (1965); vgl. die dort zitierte Lit.

9) G. Märkl, Angew. Chem. **78**, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 846 (1966).

10) G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, Angew. Chem. **79**, 475, 947 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 458, 944 (1967).

11) K. Dimroth, N. Greif, W. Städe und F. W. Steuber, Angew. Chem. **79**, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 711 (1967).

12) K. Dimroth und F. W. Steuber, Angew. Chem. **79**, 410 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 446 (1967).

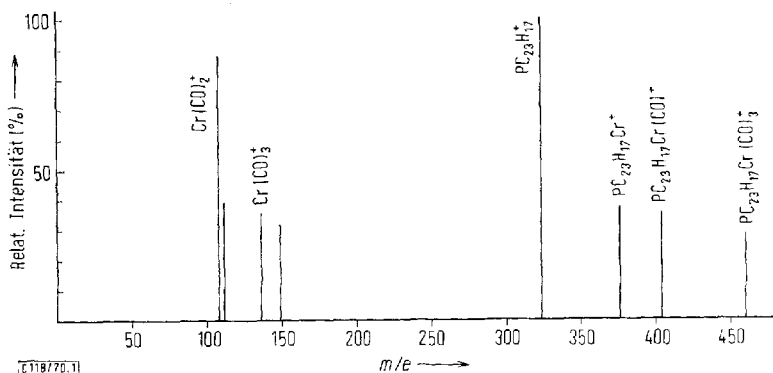
13) J. C. J. Bart und J. J. Daly, Angew. Chem. **80**, 843 (1968); Angew. Chemie internat. Edit. **7**, 811 (1968).

14) W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis und K. Dimroth, Tetrahedron Letters **1968**, 6227.

15) Diplomarbeit J. Deberitz, Univ. Marburg/Lahn 1969.

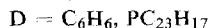
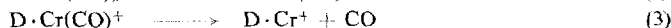
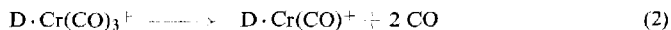
16) Erfolglos verliefen Umsetzungen von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin mit  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  in Dioxan sowie die Photolyse eines Gemisches von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in Tetrahydrofuran.

entstandene **5** bildet dunkelrote Kristalle, die an Luft relativ stabil sind, während ihre Benzol- oder Toluol-Lösungen bei Luftzutritt rasch einer Veränderung unterliegen. Thermische Zersetzung beginnt spätestens beim Schmelzpunkt (156–158°); knapp unterhalb dieser Temperatur ist **5** im Hochvakuum noch wenig flüchtig; eine Reinigung der Verbindung durch Sublimation war nicht erfolgreich. Allerdings genügt die Flüchtigkeit im Höchstvakuum zur massenspektrometrischen Bestimmung des Molekulargewichtes. Das Molekül-Ion ( $M_z$  460) tritt bereits bei 10 eV Ionisierungsenergie nicht mehr auf; bei 8 bzw. 9 eV bricht das Massenspektrum mit dem Molekül-Ion ab. Abbild. 1 kann man die gesicherten Fragmente entnehmen. Einige weitere treten in geringer Häufigkeit auf und sind nicht mit Sicherheit zuzuordnen.



Abbild. 1. Massenspektrum von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin-chrom(0)-tricarbyl (**5**) bei 9 eV Elektronenenergie; Temperatur der Ionenquelle 83°

Im Vergleich zur Fragmentierung von Benzol-chromtricarbyl spaltet sich von **5** bevorzugt das 2.4.6-Triphenyl-phosphorin ab, während beim Benzol-chromtricarbyl der Aromat fester als die CO-Gruppen am Metall haftet<sup>17,18</sup>. Gemeinsam ist aber beiden Verbindungen der Zerfall nach (2) und (3):



Die CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum von **5** sind typisch für einen Chromtricarbylrest, der ein  $\pi$ -gebundenes Ringsystem trägt. Beobachtet werden in Cyclohexanlösung drei CO-Banden; in der Tabelle sind die für **5** gefundenen Werte mit einigen Aromaten-chromtricarbylen verglichen. Bezüglich des Donor-Akzeptor-Verhaltens von **4** folgt, wenn man die relativ wenig strukturempfindliche<sup>19</sup> kurzwellige CO-Schwingung der Rasse  $A_1$  zum Vergleich heranzieht, daß es mit Mesitylen vergleichbar ist. Das Auftreten von drei CO-Banden in **5** steht mit einer Symmetrie-

<sup>17</sup>) J. Müller und P. Göser, J. organomet. Chem. **12**, 163 (1968).

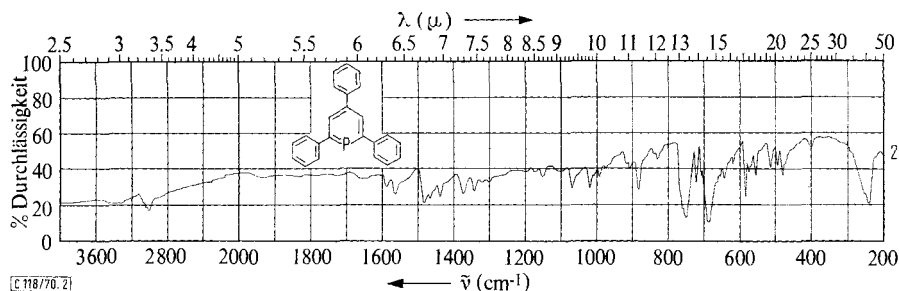
<sup>18</sup>) J. Müller und P. Göser, Chem. Ber. **102**, 3314 (1969).

<sup>19</sup>) R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960).

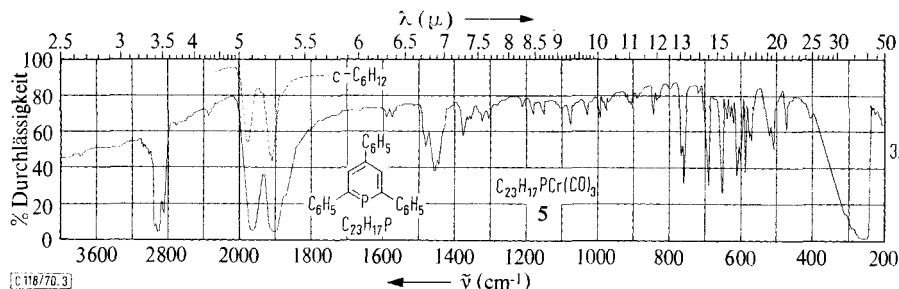
Lage der CO-Valenzschwingungen in einigen Aromaten- und Heteroaromaten-chromtricarboxylen<sup>(9)</sup> sowie von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin-chromtricarboxyl (5)

Verbindung	$\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]$			Lösungsmittel
$\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NCr}(\text{CO})_3$	1963	1883	1859	$\text{CS}_2$
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	1987	1917		$\text{C}_6\text{H}_{12}$
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	1975	1905		$\text{C}_6\text{H}_{12}$
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	1962	1888		$\text{C}_6\text{H}_{12}$
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{PCr}(\text{CO})_3$ (5)	1976	1915	1907	$\text{C}_6\text{H}_{12}$

Erniedrigung in Übereinstimmung, denn bei einem  $\pi$ -gebundenen **4** kommt **5** bestenfalls die Symmetrie der Punktgruppe  $\text{C}_3$  zu. Die geringe Aufspaltung der Bande der Rasse E (bei  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie) steht mit der erwarteten Symmetrierniedrigung im Einklang (Schwingungen der Rasse E spalten in zwei Schwingungen der Rasse A' und A'' auf) und spricht für einen  $\pi$ -gebundenen Heterocyclus mit „geringer Ungleichmäßigkeit des  $\pi$ -Elektronensextetts“<sup>(9)</sup>. Die IR-Spektren von **4** und **5** unterscheiden sich im langwelligen Bereich vor allem durch das Auftreten von zwei Banden bei 610 und 651/cm (vgl. Abbild. 2 und 3), sonst aber nur durch kleinere Banden- und Intensitätsverschiebungen, d. h. die Bindungsverhältnisse im freien und komplex gebundenen Liganden sind sicher ähnlich.



Abbild. 2. IR-Spektrum von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin (**4**) (KBr-Preßling)



Abbild. 3. IR-Spektrum von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin-chrom(0)-tricarboxyl (**5**) (ausgezogene Linie: KBr-Preßling; gestrichelte Linie: Cyclohexan-Lösung)

Chemische Zusammensetzung, Massenspektrum und IR-Spektrum von **5** sind sowohl mit einem  $\pi$ -komplex gebundenem Phenyl- als auch Phosphorin-Ring vereinbar. Den Beweis dafür, daß **4** über den Phosphorinring an den  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest gebunden ist, erbringen die Kernresonanzspektren.

Sowohl **4** als auch **5** geben ein einziges  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -178.29$ ) bzw.  $-4.3$  ppm (Standard 85proz. Phosphorsäure). Der Abschirmungsgewinn des Phosphoratoms ist mit  $+173.9$  ppm beträchtlich. Er belegt eindeutig einen anderen Bindungszustand des Phosphoratoms in **5** verglichen mit **4**. Danach muß das P-Atom am Aufbau des Komplexes **5** im Sinne einer  $\pi$ -komplexen Bindung des Phosphorinsystems beteiligt sein, denn bei einem  $\sigma$ -gebundenen P-Atom in 2.4.6-Triphenylphosphorin-Komplexen vom Typ  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P}\cdot\text{M}(\text{CO})_5$  ist die chemische Verschiebung nur um  $\pm 20$  ppm verändert<sup>15)</sup>, während in phosphin-substituierten Chromcarbonylen  $\text{R}_3\text{PCr}(\text{CO})_5$  ( $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$ )<sup>20-22)</sup> eine beträchtliche Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzsignals zu niedrigerem Feld in Analogie zur Phosphoniumsalzbildung auftritt<sup>23)</sup>. Geht man davon aus, daß die Abschirmung des Phosphoratoms a) mit höher werdender Symmetrie am P-Atom und b) mit geringeren s-Anteilen in den Bindungen des P-Atoms, d. h. zunehmendem s-Charakter des freien Elektronenpaares, zunimmt, so würde der Abschirmungsgewinn beim Übergang von **4** nach **5** wohl im wesentlichen ein Effekt des freien Elektronenpaares sein, im komplex gebundenen **4** würden die P-C-Bindung und die P-Cr-Bindungsbeziehungen einen kleineren s-Anteil als im freien **4** besitzen. Rückbindungseffekte sind bei dieser einfachen Annahme allerdings nicht berücksichtigt.

Die Aussage des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums wird von der  $^1\text{H}$ -NMR-Messung bestätigt. Der charakteristische Unterschied zwischen **4** und **5** besteht darin (vgl. Abbild. 4 und 5), daß das Dublett der 3.5-Protonen von **4** bei  $\tau = 1.93$  ppm<sup>9)</sup> im Chromtricarboxyl-Komplex nach  $\tau = 4.00$  ppm verschoben wird. Diese beträchtliche Verschiebung des Phosphorinringprotonensignals zu hohem Feld ( $\Delta\delta^1\text{H} + 2.07$  ppm) begleitet eine geringe Abnahme der Kopplungskonstante  $J_{\text{PH}}$  von 6 Hz in **4** auf 4.5 Hz in **5**. Ähnliche Hochfeldverschiebungen der Ringprotonen beobachtet man auch bei den Aromatenkomplexen. Im Vergleich zum freien Liganden findet man für  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$   $\Delta\delta^1\text{H}$  zu  $+1.67$  ppm<sup>24,25)</sup>, für  $1.3.5\text{-(CH}_3\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$   $+0.91$  ppm<sup>25)</sup> und für  $1.4\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$   $+1.85$  ppm<sup>26)</sup>.

Zusammenfassend folgt, daß die physikalischen und spektroskopischen Daten mit einer Struktur für  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{PCr}(\text{CO})_3$  im Einklang stehen, in der das Phosphorin-Ringsystem als  $6\pi$ -Elektronensystem „zentrosymmetrisch“ an das Chromatom gebunden ist. Zur Prüfung dieses Strukturvorschlags wird eine Röntgenstrukturanalyse in Angriff genommen.

20) H. Schumann, O. Stelzer und U. Niederreuther, J. organomet. Chem. **16**, P 64 (1969).

21) S. O. Grim, D. A. Wheatland und P. R. McAllister, Inorg. Chem. **7**, 161 (1968).

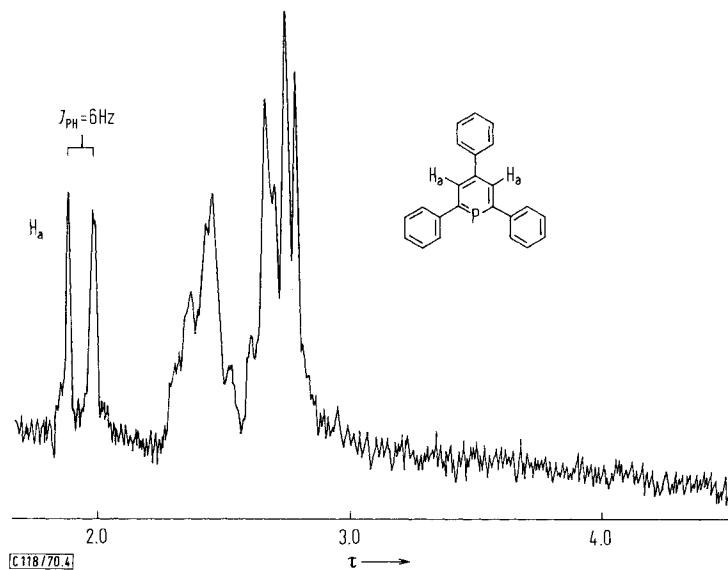
22) E. Moser, E. O. Fischer, W. Barthelt, W. Greiner, L. Knaus und E. Louis, J. organomet. Chem. **19**, 377 (1969).

23) Bezüglich  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte siehe: V. Mack, D. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, Topics in Phosphorous Chemistry, Vol. 5, S. 227, John Wiley & Sons, New York 1967.

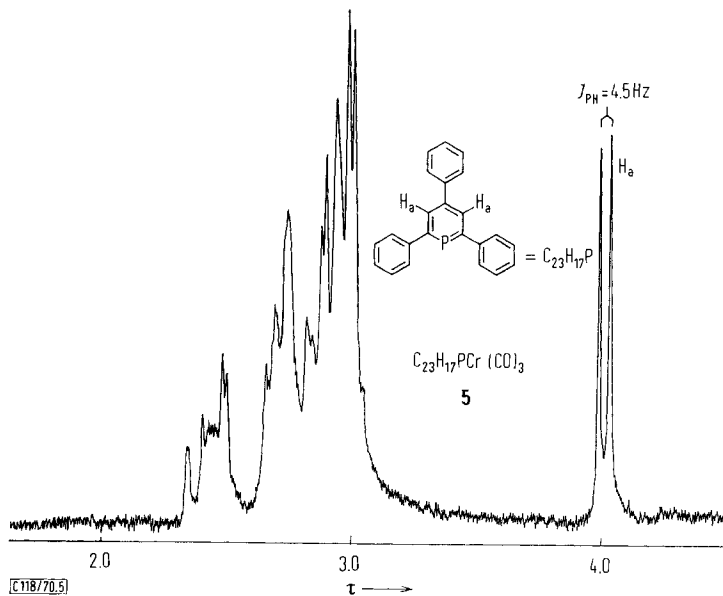
24) E. O. Fischer und H. P. Fritz, Angew. Chem. **73**, 353 (1961).

25) W. McFarlane und S. O. Grim, J. organomet. Chem. **5**, 147 (1966).

26) G. Klopman und K. Noak, Inorg. Chem. **7**, 579 (1968).



Abbild. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,4,6-Triphenyl-phosphorin (4) in Dioxan (interner Standard TMS, 60 MHz-Spektrum)



Abbild. 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,4,6-Triphenyl-phosphorin-chrom(0)-tricarbonyl (5) in Dioxan (interner Standard TMS, 100 MHz-Spektrum)

Herrn Prof. Dr. *K. Dimroth* sind wir für anregende Diskussionen sowie die Überlassung von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin, seinen Mitarbeitern für die Beratung zur Synthese weiterer Phosphorine dankbar. Dank schulden wir Herrn *F. Geyer*, Frau *H. Schell* und Herrn Dr. *H. Bachhuber* für die Hilfe bei der Durchführung der spektroskopischen Messungen. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* wissen wir Dank für die Förderung unserer Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer 225. Massenspektren fertigte ein Atlas CH4-Gerät, Kernresonanzspektren erhielt man mit einem Varian HA-100 Kernresonanzspektrometer. Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts und dem Mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn, ausgeführt. Chrom bestimmten wir jodometrisch.

Chromhexacarbonyl bezogen wir von der Strem Chemical Corp., 2.4.6-Triphenyl-phosphorin wurde uns teils zur Verfügung gestellt, teils nach *Märkl*<sup>9)</sup> bereitet.

*2.4.6-Triphenyl-phosphorin-chrom(0)-tricarbonyl (5)*: Unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man 500 mg *2.4.6-Triphenyl-phosphorin* (1.54 mMol) mit 508 mg  $Cr(CO)_6$  (2.31 mMol) in 50 ccm Di-n-butyläther 10–12 Std. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten klärt man die tiefrotbraune Lösung durch Filtration (G 3-Fritte), zieht das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. ab und sublimiert überschüssiges  $Cr(CO)_6$  ab. Den roten Rückstand löst man in ~5 ccm Toluol, versetzt mit 30 ccm Pentan und beläßt die Lösung im Kühlschrank. Nach etwa 2 Tagen isoliert man den langsam kristallisierenden Komplex, den man mit etwas kaltem Pentan wäscht. Ausb. 200 mg (~28%) dunkelrotbraune Stäbchen, Schmp. 156–158° (Zers.).

$C_{26}H_{17}CrO_3P$  (460.4) Ber. C 67.83 H 3.72 Cr 11.29 O 10.42 P 6.73  
Gef. C 67.75 H 3.75 Cr 10.23 O 10.72 P 6.37  
Mol.-Gew. 460 (massenspektrometrisch)

[118/70]