

2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid und Diphenylphosphinoderivate des Cyclobutendions als Liganden in Metallcarbonylen

Dieter Fenske und Hermann J. Becher*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster/W., Gievenbecker Weg 9

Eingegangen am 21. September 1973

Aus 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid und Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin dargestelltes 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid kann als zweizähliger Ligand in Carbonylen des Ni, Cr, Mo und W zwei CO substituieren. Die so dargestellten Komplexe sind luftbeständig und überraschend tieffarbig; ihre bei $\sim 17500\text{ cm}^{-1}$ beobachtete Absorptionsbande zeigt einen starken Solvatochromieeffekt. 1,2-Bis(diphenylphosphino)cyclobutendion konnte nur in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter Substitution von zwei CO eingeführt werden. Die Charakterisierung der orangefarbenen kristallinen Verbindung wird durch ihre extreme Lichtempfindlichkeit erschwert. Dagegen bildet 1-(Diphenylphosphino)-2-phenylcyclobutendion als einzähliger Ligand L stabile Komplexe vom Typ $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$.

2,3-Bis(diphenylphosphino)maleic Anhydride and Diphenylphosphino Derivatives of Cyclobutenedione as Ligands in Metal Carbonyls

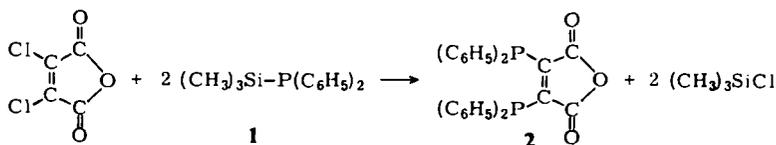
2,3-Bis(diphenylphosphino)maleic anhydride is prepared from 2,3-dichloromaleic anhydride and diphenyl(trimethylsilyl)phosphine. With this compound as a bidentate ligand the complexes $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}$ and $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) are obtained. These are stable and deeply coloured, due to an absorption band in the region of 17500 cm^{-1} which shows a strong solvatochromic effect. With 1,2-bis(diphenylphosphino)cyclobutenedione as ligand L only the complex $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}$ could be prepared, which immediately decomposes at light. 1-(Diphenylphosphino)-2-phenylcyclobutenedione as a monodentate ligand forms stable complexes of the type $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$).

Vor kurzem haben wir über die Verwendung von Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin (1) zur Darstellung neuer Acylphosphide bzw. Phosphinoderivate von einigen Dicarbonsäuren und Quadratsäure berichtet¹⁾. Von diesen neuen Verbindungen wählten wir 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-dimethylester und 1,2-Bis(diphenylphosphino)cyclobutendion aus, um sie als Liganden anstelle von CO in Metall(0)-Komplexe einzuführen. Entsprechende Versuche verliefen aber zunächst ergebnislos. Bei weiteren Arbeiten fanden wir dann im 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid (2) einen Liganden ähnlichen Typs, der in Metallcarbonylen zwei CO-Gruppen zu ersetzen vermag. Hierüber wird im folgenden berichtet.

¹⁾ H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

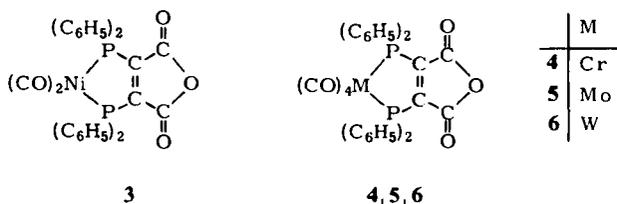
Ergebnisse

2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid (**2**) konnte durch Umsetzung von 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid mit **1** in Diäthyläther dargestellt werden:



Die Verbindung ist kristallin, von intensiver gelber Farbe, in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Dioxan gut, in Petroläther schwer löslich. Ihre Lösung in CCl_4 zeigt eine breite, starke Absorptionsbande bei 25700 cm^{-1} mit $\epsilon = 6800$.

Mit **2** als zweizähniem Liganden konnten die folgenden Metall(0)-Komplexe dargestellt werden:



3 wird durch Zusammengeben von Nickeltetracarbonyl und **2** in Diäthyläther erhalten. Dabei entweichen je mol Ligand zwei mol CO. Aus der Lösung scheidet sich ein blauer Niederschlag ab, der nach Umkristallisieren aus Chloroform/Äther gut kristallisiert vorliegt und reines **3** ist.

Zur Darstellung von **4**, **5** und **6** gingen wir von den entsprechenden Hexacarbonylen aus, die zunächst in Tetrahydrofuran durch UV-Bestrahlung unter CO-Abspaltung in die reaktiven solvatisierten Pentacarbonyle übergeführt wurden. Zu deren gelben Lösungen wurde der Ligand im Molverhältnis Metall: Ligand = 1:1 gegeben. Die zu erwartende Abspaltung einer weiteren Formeleinheit CO erfolgte erst nach erneuter UV-Bestrahlung. Anschließendes Einengen der Lösung und Zugabe von Petroläther führte zur Ausscheidung der blauen Verbindungen **4**, **5** und **6**. Zu ihrer Umkristallisation eignete sich ein Gemisch von Chloroform und Äther. **5** wurde zusätzlich durch Umsetzung von Tetracarbonylnorbornadienmolybdän mit **2** in Diäthyläther erhalten.

Die Verbindungen **3**–**6** sind alle gut kristallisiert, an der Luft beständig, gut löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid. In Dimethylsulfoxid lassen sich nur **4**–**6** unzersetzt lösen, während **3** dabei zersetzt wird. Die Farben der Lösungen variieren je nach Lösungsmittel von Blau bis Rötlich-violett.

Die bisher bekannten Komplexe vom Typ $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$, bei denen L ein über Phosphoratome koordinierter zweizähniiger Ligand wie 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan oder *o*-Bis(diäthylphosphino)benzol ist, sind farblos²⁾.

²⁾ J. Chatt und H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4980. Vgl. auch G. R. Dobson, J. W. Stolz und R. K. Sheline, *Advanc. Inorg. Chem. Radiochem.* **8**, 1 (1966).

Demgegenüber zeigen die Komplexe 3–6 eine breite Absorption mit Extinktionskoeffizienten zwischen 100 und 150 im Bereich von 16000 bis 21000 cm^{-1} , deren Maximum stark vom Lösungsmittel abhängt. Tab. 1 enthält die Meßergebnisse.

Tab. 1. Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsbande bei $\sim 18000 \text{ cm}^{-1}$ in 3–6 (Angabe des Bandenmaximums in cm^{-1})

Lösungsmittel	3	4	5	6
CCl_4	17800	16350	17850	18500
CH_3CN	18500	17850	19810	19800
DMF	19550	19200	20850	21200

Wegen der relativ geringen Intensität und des großen Solvatochromieeffektes wird man diese Bande einem $n-\pi^*$ -Übergang der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen zuordnen müssen, der gegenüber dem freien Liganden, in welchem sie offenbar durch die starke Absorption im Bereich von 25700 cm^{-1} überlagert wird, nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die starke Ligandenbande bei 25700 cm^{-1} liegt im Vergleich zu Triphenylphosphin³⁾ oder 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthylen²⁾ einerseits und Maleinsäureanhydrid⁴⁾ andererseits bei bemerkenswert niedrigen Wellenzahlen, worin sich eine besondere Wechselwirkung zwischen dem konjugierten π -Elektronensystem der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen und den Phosphoratomen zu äußern scheint. Da der zuvor von uns beschriebene Dimethylester der 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure¹⁾ in kristalliner Form farblos, in Lösung nur schwach gelblich ist, ist diese Wechselwirkung in 2 offenbar an die dort vorliegende *cis*-Position der Carbonylsauerstoffe zu den benachbarten Phosphinogruppen geknüpft. In den Metall(0)-Komplexen von 2 wird diese Ligandenbande von 25700 nach 29000 cm^{-1} verschoben, wo sie nur noch als Schulter in dem hier schon einsetzenden starken Anstieg der Absorption im nahen UV erscheint. Demnach wandert sie durch die Komplexbildung in entgegengesetzter Richtung wie die zuvor besprochene schwache Bande einer $n-\pi^*$ -Anregung.

Tab. 2. Schwingungen der Carbonylliganden in 3–6 und ihre Lösungsmittelabhängigkeit in 4 (in cm^{-1})

3	2024 mst	1964 st			(in CCl_4)
4	2021 m	1937 m	1910 st		(in CCl_4)
4	2019 m	1928 m	1909 st	1897 st	(in CH_3CN)
4	2015 m	~ 1917 (Sch)	1908 st	1890 st	(in DMF)
5	2031 m	1947 m	1924 st		(in CCl_4)
6	2028 m	1940 m	1916 st		(in CCl_4)

In den IR-Spektren von 3–6 lassen sich zahlreiche Banden inneren Schwingungen des Liganden 2 zuordnen, da sie durch die Komplexbildung hinsichtlich Lage und Intensität nur geringfügig verändert werden. Hierzu gehören in Übereinstimmung

³⁾ G. P. Schiemenz, Naturwissenschaften 53, 476 (1966).

⁴⁾ DMS-UV-Atlas, Spektrum Nr. B4/13, Verlag Chemie, Weinheim 1966–1968.

mit unserer früheren Diskussion anderer Bis(diphenylphosphino)derivate¹⁾ die charakteristischen Banden der $P(C_6H_5)_2$ -Gruppe sowie Banden des restlichen Molekülteils in **2**, die den stärksten Banden des 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrids weitgehend entsprechen. Eine intensive νCO in **2** wird bei 1759 cm^{-1} beobachtet. Durch die Komplexbildung von **2** in **3–6** steigt sie um 10 cm^{-1} . Für die $\nu C=C$ in **2** bzw. **3–6** kann keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Sie ist offensichtlich von so geringer Intensität, daß sie von den um $1560–1580\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Banden der $P(C_6H_5)_2$ -Gruppe nicht unterschieden werden kann. (Die gleiche Feststellung haben wir auch beim 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-dimethylester gemacht¹⁾.) Weiterhin zeigen die IR-Spektren von **3–6** im Bereich von 2000 cm^{-1} die νCO der Carbonylliganden sowie im Bereich von $650–400\text{ cm}^{-1}$ verschiedene $M-C$ -Valenz- und $M-C-O$ -Deformationsschwingungen, die in guter Übereinstimmung mit Vergleichsverbindungen stehen^{2,5,6)}. Die charakteristischen Banden bei 2000 cm^{-1} sind in Tab. 2 aufgeführt.

In Tetrachlorkohlenstoff beobachtet man für die Komplexe **4–6** statt der erwarteten vier νCO nur drei Banden. In der stärksten und breitesten bei $\sim 1920\text{ cm}^{-1}$ fallen offenbar zwei Schwingungsformen zusammen. Diese Deutung wird durch das Untersuchungsergebnis in anderen Lösungsmitteln bestätigt. Wie Tab. 2 am Beispiel des Komplexes **4** zeigt, beobachtet man bei zwei der erwarteten CO -Schwingungen eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit. Die Erniedrigung beim Übergang von Tetrachlorkohlenstoff zu Dimethylformamid beträgt für die Bande um 1940 sowie für die eine der beiden in der Bande bei 1910 cm^{-1} zusammenfallenden Schwingungen etwa 20 cm^{-1} , während sie bei den beiden übrigen Schwingungen nur wenige cm^{-1} ausmacht. Die lösungsmittelabhängigen Banden müssen Schwingungen zugeordnet werden, an denen vor allem die beiden jeweils zu einem Phosphoratom *trans*-ständigen CO -Liganden beteiligt sind. Die Erniedrigung bedeutet eine geringere π -Akzeptorfähigkeit des Phosphinliganden im polareren Lösungsmittel. Diese Bandenverschiebung ist in Zusammenhang mit der starken Solvatochromie des $n-\pi^*$ -Übergangs zu sehen, die an den gleichen Lösungsmitteln festgestellt wurde. Eine eingehende Diskussion erfordert noch weiteres Untersuchungsmaterial.

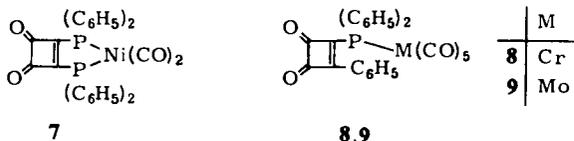
Im Anschluß an die Darstellung der Komplexe **3–6** gelang nunmehr auch die Isolierung eines extrem lichtempfindlichen Nickelcarbonylkomplexes mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)cyclobutendion als zweizähni-gem Liganden. Dabei mußte unter völligem Lichtausschluß gearbeitet werden. Bei Zugabe von Nickel-tetracarbonyl zu einer Lösung des Phosphinliganden in Tetrahydrofuran wurden zwei mol CO je mol Nickelcarbonyl abgespalten. Nach Zusatz von Petroläther und Abkühlen auf $-80^\circ C$ kristallisierte der orangefarbene Komplex **7** aus der Lösung aus. Unter Lichteinwirkung wird er in Sekunden tief braun. Dabei wird das Cyclobutengerüst zerstört, wie das Verschwinden von dessen charakteristischen IR-Banden bei 1775 und 1440 cm^{-1} zeigte. Von dem IR-Spektrum des Komplexes sind im folgenden nur die charakteristischen Banden im Bereich von $2100–1400\text{ cm}^{-1}$ denen des freien Liganden gegenübergestellt:

¹⁾ R. Poilblanc und M. Birgogne, Bull. Soc. Chim. France **1962**, 1301.

⁶⁾ D. M. Adams, J. Chem. Soc. **1964**, 1771.

7	2025	1973	1778	1580/1570	1480	1436	1430 cm ⁻¹
freier Phosphin- ligand	—	—	1770 1760	1583/1570	1480	1448	1435 cm ⁻¹

Die beobachteten Banden sowie der gefundene Nickelgehalt stützen die vorgeschlagene Zusammensetzung von 7.



Als weiteres lichtempfindliches Phosphinoderivat des Cyclobutendions wurde von uns 1-(Diphenylphosphino)-2-phenylcyclobutendion beschrieben¹⁾. Diese Verbindung ergab als einzähniger Phosphinligand mit den Pentacarbonyllösungen von Cr und Mo in Tetrahydrofuran die gelben, kristallinen Komplexe 8 und 9.

Diese sind im Gegensatz zum freien Phosphinliganden in kristalliner Form sowie in Lösung lichtbeständig und ebenfalls gegen Luft unempfindlich. Als Pentacarbonyle vom Typ M(CO)₅L zeigen ihre IR-Spektren, gemessen in CCl₄-Lösung, je drei Banden der CO-Liganden im Bereich um 2000 cm⁻¹:

8: 2078 (m), 2000 (ms), 1954 (st) cm⁻¹

9: 2067 (m), 1992 (ms), 1948 (st) cm⁻¹.

Experimenteller Teil

IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 225 aufgenommen, sofern nicht anders vermerkt an KBr-Preßlingen. Für die Messung von Spektren im Bereich von 1000–300 nm verwandten wir ein Spektrometer PMQ II der Firma Leitz. Für massenspektroskopische Untersuchungen konnten wir das Gerät Atlas CH 4 des Instituts für Organische Chemie der Universität Münster in Anspruch nehmen.

Alle Versuche wurden unter Stickstoff ausgeführt.

A. Ausgangsverbindungen

Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin (1): Nach *Kuchen*⁷⁾ aus Diphenylchlorphosphin, Trimethylchlorsilan und Natrium in Dibutyläther. Sdp. 126°C/0.5 Torr.

Tetracarbonylnorbornadienmolybdän: Nach *Bennet*⁸⁾ durch Reaktion von Mo(CO)₆ mit Norbornadien in Ligroin. Schmp. 77–79°C.

1-(Diphenylphosphino)-2-phenylcyclobutendion und *1,2-Bis(diphenylphosphino)cyclobutendion*¹⁾: Durch Umsetzung von 1-Chlor-2-phenylcyclobutendion bzw. 1,2-Dichlorcyclobutendion mit 1.

B. Umsetzungen

2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid (2): Eine Lösung von 0.1 mol Dichlormaleinsäureanhydrid in 500 ml absol. Diäthyläther wird bei 0°C innerhalb von 2 h tropfenweise mit 0.2 mol 1 versetzt. Die Lösung färbt sich sofort intensiv gelb. Danach kühlt man auf –80°C ab und filtriert den gebildeten gelben Rückstand nach 24 h ab. Ausbeute schwankend zwischen 80–90%. Gelbe Nadeln (aus Diäthyläther). Schmp. 147°C.

⁷⁾ W. *Kuchen* und H. *Buchwald*, Chem. Ber. **92**, 227 (1953).

⁸⁾ M. A. *Bennet*, L. *Pratt* und G. *Wilkinson*, J. Chem. Soc. **1961**, 2037.

MS: *m/e* 466 (Molekülion) und Spaltstücke. — IR: 1835 (m), 1808 (ms), 1759 (st), ~1570 (s), 1492 (m), 1480 (ms), 1435 (mst), 1335/1312 (s), 1248 (mst), 1215 (ms), 1190 (s), 1175 (ms), 1160 (s), 1090 (ms), 1070 (ms), 1026 (ms), 1000 (ms), 925 (m), 753 (m), 738 (m), 729 (m), 710 (m), 700 (m), 690 (m), 535 (ms), 509 (ms), 468 cm^{-1} (ms).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{P}_2$ (466.1) Ber. C 72.1 H 4.29 P 13.3 Gef. C 71.5 H 4.32 P 13.1

Dicarbonyl[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid]nickel(0) (3): 2.48 mmol **2** in 100 ml absol. Diäthyläther werden mit 2.5 mmol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ versetzt. Die gelbe Lösung färbt sich rasch dunkelbraun, und es entwickelt sich CO. Nach 30 min ist die Gasentwicklung beendet. Der blaue Rückstand wird filtriert und aus Chloroform/Äther umkristallisiert. Ausb. 65%. Blaue luftbeständige Nadeln, Schmp. 243–245°C.

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{NiO}_5\text{P}_2$ (581.0) Ber. C 62.01 H 3.45 Ni 10.10 Gef. C 61.75 H 3.63 Ni 9.98

Tetracarbonyl[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid]chrom(0) (4): Eine Lösung von 2 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 150 ml absol. Tetrahydrofuran bestrahlt man 2 h in einer geeigneten Quarz-Apparatur mit einer UV-Hochdrucklampe. Zu der entstandenen gelben Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ setzt man nun 2.14 mmol **2**. Die gebildete rote Lösung wird bis zur Abspaltung der berechneten Menge CO bestrahlt. Anschließend dampft man das Lösungsmittel bis auf 20 ml i. Vak. ab und gibt 20 ml Petroläther zu. Der ausgefallene blaue Niederschlag wird aus Chloroform/Äther umkristallisiert. Dunkelblaue, luftbeständige Kristalle, Ausb. 35%.

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{CrO}_7\text{P}_2$ (630.3) Ber. C 60.97 H 3.17 Cr 8.25 Gef. C 60.57 H 3.09 Cr 8.04

Tetracarbonyl[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid]molybdän(0) (5)

a) In 50 ml absol. Diäthyläther löst man 2.14 mmol **2** und versetzt mit 2 mmol $\text{Mo}(\text{CO})_4$ · Norbornadien. Nach kurzer Zeit nimmt die Lösung eine blaue Farbe an und scheidet einen blauen Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Chloroform/Äther umkristallisiert wird. Ausb. 45%. Violette, luftbeständige Kristalle, Schmp. 229–231°C

b) Analog zu **4**. Ausb. 50–60%.

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{MoO}_7\text{P}_2$ (674.3) Ber. C 57.0 H 2.96 Mo 14.23 Gef. C 56.9 H 3.02 Mo 14.35

Tetracarbonyl[2,3-bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid]wolfram(0) (6): Analog zu **4**. Blaue Kristalle (aus Chloroform/Äther). Ausb. 35%.

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{P}_2\text{W}$ (762.2) Ber. C 50.57 H 2.62 W 24.15 Gef. C 50.27 H 2.70 W 23.8

Dicarbonyl[1,2-bis(diphenylphosphino)cyclobutendion]nickel(0) (7): 2 mmol 1,2-Bis(diphenylphosphino)cyclobutendion in 25 ml Tetrahydrofuran versetzt man in einer abgedunkelten Apparatur mit 2.14 mmol $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Im Verlaufe von 3 h entwickeln sich 4 mmol CO. Nach Zusatz von 50 ml Petroläther kühlt man auf -80°C ab und filtriert die ausgefallenen orangefarbenen Kristalle unter Lichtausschluß ab. Diese sind im Dunkeln stabil. Am Licht wandeln sie sich rasch in ein braunes Pulver um. In Lösung erfolgt die Veränderung nur langsam. Ausb. 60%.

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{NiO}_4\text{P}_2$ (565.0) Ber. Ni 10.35 Gef. Ni 10.62

Pentacarbonyl[1-(diphenylphosphino)-2-phenylcyclobutendion]chrom(0) (8): Analog zu **4** aus 2 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 150 ml Tetrahydrofuran und 2.14 mmol 1-(Diphenylphosphino)-2-phenylcyclobutendion. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Äther gelbe Nadeln. Ausb. 75%.

$\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{CrO}_7\text{P}$ (534.2) Ber. C 60.7 H 2.81 Cr 9.73 Gef. C 60.2 H 2.87 Cr 9.60

Pentacarbonyl[1-(diphenylphosphino)-2-phenylcyclobutendion]molybdän(0) (9): Analog zu **8**. Nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Petroläther gelbe Nadeln. Ausb. 50%. Schmp. 232–235°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{MoO}_7\text{P}$ (578.2) Ber. C 56.09 H 2.60 Mo 16.59 Gef. C 55.88 H 2.55 Mo 16.40