

Zur Darstellung kationischer, übergangsmetall-substituierter Phosphor-Ylide

Fritz R. Kreißl*, Peter Stückler und Ernst W. Meineke

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 29. November 1976

Neuartige übergangsmetall-substituierte Ylide des Typs $[\eta\text{-Ar}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{[BCl}_4\text{]} \mathbf{2a-e}$ (Ar = Cyclopentadienyl, Benzol, *p*-Xylol, Mesitylen; M = Cr, Mn, Re) erhält man bei der Umsetzung von $[\eta\text{-Ar}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]\text{[BCl}_4\text{]} \mathbf{1a-e}$ mit Trimethylphosphin. Die Konstitutionen der teilweise thermolabilen, diamagnetischen Verbindungen wurden spektroskopisch gesichert.

The Synthesis of Cationic Transition Metal-substituted Phosphorus Ylides

Novel transition metal-substituted cationic ylides of the type $[\eta\text{-Ar}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{[BCl}_4\text{]} \mathbf{2a-e}$ (Ar = cyclopentadienyl, benzene, *p*-xylene, mesitylene; M = Cr, Mn, Re) have been obtained by the reaction of $[\eta\text{-Ar}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]\text{[BCl}_4\text{]} \mathbf{1a-e}$ with trimethylphosphine. The structures of the diamagnetic compounds, some of which are very thermolabile, were characterized spectroscopically.

Zur Darstellung von Yliden sind in der organischen Chemie zahlreiche Methoden zu nennen: u. a. die Einwirkung von Basen auf Phosphoniumsalze, Umsetzung von Phosphinen mit Carben-Quellen oder aktivierten Doppelbindungen, Pyrolyse von Phosphoniumsalzen, elektrochemische Reaktionen von Vinylphosphoniumsalzen mit Metallverbindungen und schließlich die Umylierung^{1,2)}. Neben der anorganischen Koordinationschemie^{3,4)} sind einige übergangsmetall-substituierte Ylide wie $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ⁵⁾ und $\text{Br}(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n\text{M}[\text{C}(\text{Aryl})\text{PMe}_3]$ ^{6,7)} beschrieben oder auch kationische Spezies wie $[(\text{CO})_5\text{M}-\text{C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]\text{Br}$ ⁵⁾ postuliert worden.

Hier soll über die Umsetzung von geeigneten kationischen Carbinkomplexen^{8,9,10)} mit Trimethylphosphin berichtet werden, die einen weiteren eleganten Weg zur Darstellung kationischer, metall-substituierter Ylide darstellt¹¹⁾.

¹⁾ A. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York 1966.

²⁾ H. J. Bestmann und R. Zimmermann in G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York 1972.

³⁾ H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).

⁴⁾ F. R. Kreißl und W. Held, *Chem. Ber.* **110**, 799 (1977), und dort zit. Lit.

⁵⁾ W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2847 (1974).

⁶⁾ F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **99**, 305 (1975).

⁷⁾ F. R. Kreißl, W. Uedelhoven und A. Ruhs, *J. Organomet. Chem.* **113**, C55 (1976).

⁸⁾ E. O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **109**, 3089 (1976).

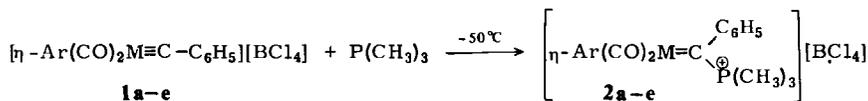
⁹⁾ E. O. Fischer, E. W. Meineke und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **110**, 1140 (1977).

¹⁰⁾ E. O. Fischer, R. L. Clough und P. Stückler, *J. Organomet. Chem.* **120**, C6 (1976).

¹¹⁾ F. R. Kreißl und P. Stückler, *J. Organomet. Chem.* **110**, C9 (1976).

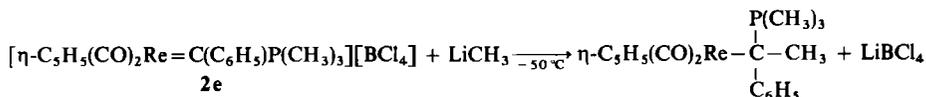
Darstellung und Eigenschaften

Die gelben bis orangen, feuchtigkeits- und temperaturempfindlichen (η -Aromat)-dicarbonyl(phenylcarbin)metall-tetrachloroborat-Komplexe von Chrom⁹⁾, Mangan⁹⁾ und Rhenium¹⁰⁾ reagieren in Ether/Methylenchlorid (1 : 2) bei -50°C langsam unter nucleophiler Addition von Trimethylphosphin am Carbinkohlenstoff zu grünen (**2a–c**), blaugrünen (**2d**) und scharlachroten (**2e**), diamagnetischen übergangsmetall-substituierten kationischen Yliden.



	M	Ar
a	Cr	C_6H_6
b	Cr	$1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$
c	Cr	$1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$

	M	Ar
d	Mn	C_5H_5^-
e	Re	C_5H_5^-



Bei den in hoher Ausbeute entstehenden Yliden **2a–e** nehmen Thermolabilität und Feuchtigkeitsempfindlichkeit in der Reihenfolge $2e < 2d \ll 2c - a$ in Substanz wie in Lösung zu. Die Verbindungen lösen sich gut in Aceton und Methylenchlorid, nicht hingegen in Ether oder n-Pentan.

Mit Basen können **2d** und **2e** unter nucleophiler Addition an das Ylid-Kohlenstoffatom reagieren. So führt die 1:1-Umsetzung von **2e** mit LiCH_3 bei -50°C in Methylenchlorid zu einem farblosen, diamagnetischen Ylidkomplex, Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)-[trimethyl(α -methylbenzyliden)phosphoran]rhenium¹²⁾. Dieser Ylidkomplex läßt sich auf anderem Wege durch Addition von Trimethylphosphin an Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(methylphenylcarbin)rhenium¹⁰⁾ darstellen¹³⁾.

Spektroskopische Eigenschaften

a) IR-Spektren

Bei Raumtemperatur ließen sich nur die νCO -Spektren (in CH_2Cl_2) von **2d** und **2e** aufnehmen. Bei Verbindungen des allgemeinen Typs $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}-\text{L}$ sollten für die beiden angularen Carbonylliganden im νCO -Spektrum zwei Schwingungen auftreten, eine symmetrische bei kleineren und eine antisymmetrische bei größeren Wellenzahlen¹⁴⁾. Dieses Bandenmuster findet sich bei den Yliden **2d** und **2e** wieder. Im Vergleich mit den Ausgangskomplexen **1d** ($2088, 2047\text{ cm}^{-1}$) und **1e** ($2098, 2038\text{ cm}^{-1}$) weisen die starken langwelligen Verschiebungen bei **2d** ($2010, 1944\text{ cm}^{-1}$) und **2e** ($2036,$

¹²⁾ F. R. Kreißl, unveröffentlichtes Ergebnis.

¹³⁾ F. R. Kreißl und R. L. Clough, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁴⁾ D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1967.

1921 cm^{-1}) auf eine beträchtliche Erhöhung der Elektronendichte am Zentralmetall hin. Der durch Addition des Phosphins an das Carbinkohlenstoffatom entstandene Ligand $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3$ besitzt ein größeres σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis als der ursprüngliche Carbinligand $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$.

b) ^1H -NMR-Spektren

Ein Vergleich der chemischen Verschiebung (Tab. 1) der Komplexe **2a–e** mit denen der Ausgangsverbindungen **1a–e** zeigt deutliche Unterschiede. Neu tritt das Signal für die *P*-Methylprotonen auf, die übrigen Signale werden kräftig nach höheren Feldstärken verschoben. Die Abschirmung ist hierbei am stärksten mit ca. 0.7–1 ppm bei den Protonen des π -gebundenen Ringes ausgeprägt. Als Ursache für die diamagnetischen Verschiebungen muß die Donor-Wirkung des Phosphinsubstituenten angesehen werden. Die *P*-Methylprotonen selbst werden leicht entschirmt, ihre Aufspaltung nimmt hierbei, bedingt durch die Vergrößerung der Koordinationszahl am Phosphoratom, von 2.7 Hz im freien Trimethylphosphin¹⁵⁾ auf einen für Ylide (vierfach koordiniertes P-Atom positiver Ladung) charakteristischen Wert von 12–14 Hz zu¹⁶⁾.

Tab. 1. ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen der Komplexe **2a–e** in $[\text{D}_6]$ Aceton. Chemische Verschiebungen in ppm relativ $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H} = 2.1$ ppm, Multiplizitäten und relative Intensitäten in Klammern, *J* in Hz

Komplex	C_6H_5	$\eta\text{-C}_m\text{H}_n$	CH_3	PCH_3	$^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$	
2a	7.78 (m, 3)	7.00 (m, 2)	6.43 (s, 6)	—	2.25 (d, 9)	13.5
b	7.60 (m, 2)	6.85 (m, 2)	6.35 (s, 4)	2.05 (s, 6)	2.01 (d, 9)	13.5
c	8.10 (m, 3)	6.85 (m, 2)	5.98 (s, 3)	2.10 (s, 9)	2.03 (d, 9)	13.5
d	7.20 (m, 3)	6.67 (m, 2)	5.39 (s, 5)	—	1.92 (d, 9)	14.0
e	7.50 (m, 3)	7.25 (m, 2)	6.08 (s, 5)	—	2.05 (d, 9)	13.5

c) ^{13}C -NMR-Spektren

Die Umwandlung der kationischen Carbinkomplexe **1a–e** in kationische Ylide **2a–e** läßt sich mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie gut verfolgen. Das Hauptinteresse liegt hier bei den Signalen der Ylid-Kohlenstoffatome und der CO-Liganden (Tab. 2). Der Übergang von sp - zu sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen ist in der Regel mit einer Tieffeldverschiebung des betreffenden Signals verbunden¹⁷⁾. Im Fall der Ylidbildung aber wirkt dieser die partielle Ladungsübertragung vom Phosphor her entgegen und führt letztlich zu einer diamagnetischen Verschiebung von ca. 40 ppm für das metallkoordinierte Methylen-C-Atom. Zusätzlich wird dieses durch eine Kernspin-Kopplung mit dem Phosphoratom in ein Dublett aufgespalten. Die Signale der CO-Liganden und des C-1-Atoms des Phenylringes erleiden eine paramagnetische Verschiebung um ca. 15–20 ppm. Dies stimmt mit bisherigen Beobachtungen¹⁸⁾ überein, wonach ein Ligand kleinerer π -Bindungsfähigkeit ($\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3$) für die Carbonyl-

¹⁵⁾ H. Elser und H. Dreeskamp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 619 (1969).

¹⁶⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

¹⁷⁾ G. B. Stothers, Carbon 13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

¹⁸⁾ L. J. Todd und J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. **77**, 1 (1974).

resonanzen eine Tieffeldverschiebung bewirkt. Die Signale der restlichen Kohlenstoffatome (Phenylgruppe, π -gebundener Aromat, Methylgruppen) ändern ihre Lage wenig und erfahren zum Teil durch Phosphor-Kohlenstoff-Spin-Wechselwirkungen eine Aufspaltung in Dubletts. Lage und Multiplizität der *P*-Methylsignale liefern einen wichtigen Hinweis für die Strukturen der Verbindungen **2a**–**e**. Die Verschiebung von ca. 11 ppm und eine Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ von ca. 56 Hz sprechen eindeutig für das Vorliegen eines vierfach koordinierten Phosphoratoms positiver Ladung¹⁹⁾. Bei Trimethylmethylenphosphoran²⁰⁾, ungeladenen, metall-substituierten Yliden^{6, 7)} und Ylidkomplexen⁴⁾ wurden vergleichbare Werte gefunden.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen der Komplexe **2a**–**e** in $[\text{D}_6]$ Aceton bei -60°C . Chemische Verschiebungen in ppm relativ $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 206.5$ ppm; $^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

Komplex	M–C	CO	C ¹ (C ₆ H ₅)	C ^{o,m,p} (C ₆ H ₅)			C _n H _{n-m} ^{-m} –C _n H _{n-m}	CH ₃	PCH ₃	
						(CH ₃) _m				
2a	307.3 (7.3) ^{a)}	249.3 (4.9) ^{e)}	162.7 (7.3) ^{b)}	127.4	125.9	122.3 (7.3) ^{e)}	–	110.6	–	11.6 (53.7) ^{a)}
b	305.5 (9.8) ^{a)}	250.5 (4.9) ^{e)}	163.1 (9.8) ^{b)}	128.1	124.3	121.9 (9.8)	121.6	111.9	19.4	12.1 (53.7) ^{a)}
c	307.5 (9.8) ^{a)}	248.2 (7.3) ^{e)}	162.4 (7.3) ^{b)}	127.4	126.7	121.5 (9.8)	123.7	108.3	19.4	12.5 (56.2) ^{a)}
d	318.0 (7.3) ^{a)}	232.5 (4.9) ^{e)}	161.5 (4.9) ^{b)}	121.0 (7.3)	128.6	127.2	–	96.3	–	11.5 (53.7) ^{a)}
e	262.2 (14.7) ^{a)}	202.5 –	161.0 (7.3) ^{b)}	127.2	126.8	108.6 (7.3)	–	96.5	–	8.6 (53.7) ^{a)}

a) = $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$; b) = $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$; c) = $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$.

d) ^{31}P -NMR-Spektren

Im protonenrauschenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man für **2e** in $[\text{D}_6]$ Aceton ein Singulett bei 50.2 ppm (Meßtemperatur -40°C).

Diskussion

Die Konstitutionen der 1:1-Addukte lassen sich durch spektroskopische Daten und durch die bei **2d** nachgewiesene elektrische Leitfähigkeit in Methylenchlorid ableiten. Die denkbare Substitution eines oder beider Carbonylliganden durch Trimethylphosphin muß durch das Auftreten zweier νCO -Banden ausgeschlossen werden, welche sich mit $2036-1921\text{ cm}^{-1}$ eindeutig im Bereich für endständige Metallcarbonyle befinden.

Nachdem sowohl ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weiterhin für einen π -gebundenen Cyclopentadienylliganden sprechen, als auch eine Addition des Phosphins direkt an das Metallatom aufgrund der P-C-H- und der P-C-Kopplungskonstanten von 12 bis 14 Hz bzw. 53–56 Hz ausgeschlossen werden darf, ist eine Anlagerung des Phosphins an das ehemalige Carbinkohlenstoffatom als elektrophiles Zentrum als wahrscheinlich anzusehen. Diese Annahme stützen auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch

¹⁹⁾ F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4940 (1969).

²⁰⁾ H. J. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F. H. Köhler, Chem. Ber. **108**, 2649 (1975).

Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Ether und erneutem Waschen mit 50 ml n-Pentan wird das Ylid 15 h bei -15°C i. Hochvak. getrocknet. Grüne Kristalle. Ausb. 0.87 g (86%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BCl}_4\text{CrO}_2\text{P}$ (503.4) Ber. C 42.90 H 4.00 Cr 10.32 Gef. C 42.87 H 4.16 Cr 10.49

2. Dicarbonyl(η -1,4-dimethylbenzol)[α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl]chrom-tetrachloroborat (**2b**): Wie bei 1. beschrieben werden 0.91 g (2.00 mmol) **1b** mit 0.20 g (2.60 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Grüne Kristalle. Ausb. 0.86 g (91%, bez. auf **1b**).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{BCl}_4\text{CrO}_2\text{P}$ (532.0) Ber. C 45.15 H 4.55 Cr 9.77 Gef. C 44.69 H 4.59 Cr 10.01

3. Dicarbonyl[α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl](η -1,3,5-trimethylbenzol)chrom-tetrachloroborat (**2c**): 0.94 g (2.00 mmol) **1c** werden entsprechend 1. mit 0.20 g (2.60 mol) Trimethylphosphin umgesetzt und aufgearbeitet. Nach der Reinigung erhält man ein hellgrünes Kristallpulver. Ausb. 0.92 g (84%, bez. auf **1c**).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BCl}_4\text{CrO}_2\text{P}$ (546.0) Ber. C 46.19 H 4.80 Cr 9.52 Gef. C 45.85 H 4.89 Cr 9.72

4. Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)[α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl]mangan-tetrachloroborat (**2d**): 0.84 g (2.00 mmol) **1d** werden wie bei 1. mit 0.20 g (2.60 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ umgesetzt. Nach der Reinigung erhält man blaugüne Kristalle. Ausb. 0.85 g (86%, bez. auf **1d**).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BCl}_4\text{MnO}_2\text{P}$ (493.9) Ber. C 41.34 H 3.88 B 2.19 Cl 28.71 Mn 11.12 O 6.48 P 6.27
Gef. C 40.97 H 3.96 B 2.20 Cl 27.60 Mn 10.88 O 6.80 P 6.59

5. Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)[α -(trimethylphosphoranyliden)benzyl]rhenium-tetrachloroborat (**2e**): Wie in 1. beschrieben werden 1.10 g (2.00 mmol) **1e** mit 0.20 g (2.60 mmol) Trimethylphosphin umgesetzt und aufgearbeitet. Scharlachrote Kristalle. Ausb. 1.19 g (95%, bez. auf **1e**).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BCl}_4\text{O}_2\text{PRe}$ (625.1) Ber. C 32.66 H 3.06 P 4.95 Gef. C 32.89 H 3.03 P 5.19

[499/76]