

Darstellung eines Halbylids via Übergangsmetallkomplex

Fritz R. Kreißl*, Karl Eberl und Willi Kleine

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

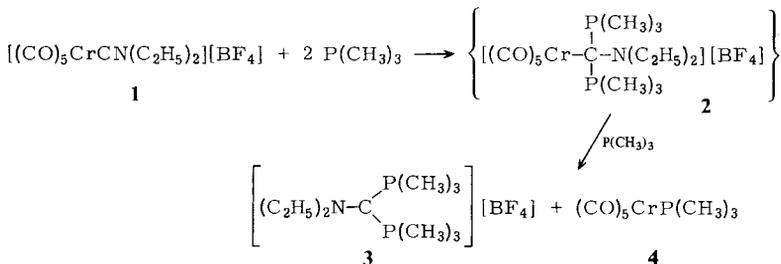
Eingegangen am 14. Dezember 1977

Synthesis of a Half Ylide via Transition Metal Complex

A novel cationic half ylide $[\text{Et}_2\text{N}-\text{C}(\text{PMe}_3)_2][\text{BF}_4]$ can be obtained by reaction of trimethylphosphine with the cationic carbyne complex $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2][\text{BF}_4]$ followed by cleavage of the metal carbon σ -bond. A mechanism is proposed which suits the experimental facts.

Kationische Halbylide entstehen bei der Quartärisierung phosphin-substituierter Ylide¹⁾, der Entsylierung trimethylsilyl-substituierter Ylide²⁾ und der Umylidierung von Trimethylmethylenphosphoran³⁾ sowie bei der Addition von Halogenwasserstoffen an Bisylide²⁾. Diese Methoden erlauben bislang nur die Synthese wasserstoff-substituierter Halbylide. Der hier beschriebene Weg führt erstmals über einen Übergangsmetallkomplex zu einem diethylamino-substituierten kationischen Halbylid.

Pentacarbonyl[(dimethylamino)carbin]chrom-tetrafluoroborat reagiert mit Triethylphosphin unter Substitution des *trans*-ständigen Carbonylliganden⁴⁾. Die Umsetzung des entsprechenden (Diethylamino)carbin-Komplexes **1**⁵⁾ mit Trimethylphosphin ergibt hingegen (Diethylamino)-bis(trimethylphosphonio)methanid-tetrafluoroborat (**3**) und Pentacarbonyl(trimethylphosphin)chrom (**4**). Als Zwischenstufe wird ein mit $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\}[\text{BCl}_4]$ ⁶⁾ vergleichbarer Halbylid-Komplex **2** postuliert, welcher dann mit weiterem Trimethylphosphin unter Spaltung der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung die Endprodukte **3** und **4** bildet. Auf ähnliche Weise gelang Kaska et al.⁷⁾ der Bruch der Metall-Kohlenstoffbindung in $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ mittels Triphenylphosphin.



¹⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 3545 (1968).

²⁾ H. Schmidbaur, O. Gasser und M. H. Sakhawat, Chem. Ber. **110**, 3501 (1977).

³⁾ H. Schmidbaur und O. Gasser, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6281 (1975).

⁴⁾ A. J. Hartshorn und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 761.

⁵⁾ E. O. Fischer, W. Kleine und F. R. Kreißl, Angew. Chem. **88**, 646 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 616 (1976).

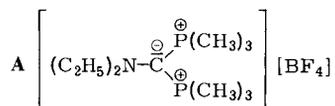
⁶⁾ F. R. Kreißl, K. Eberl und P. Stückler, Angew. Chem. **89**, 657 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 654 (1977).

⁷⁾ N. C. Kaska, D. K. Mitchell und R. F. Reichelderfer, J. Organomet. Chem. **47**, 391 (1973).

3 fällt als farbloses, diamagnetisches Salz an, das sich in Dichlormethan gut, in Ether und Pentan hingegen nahezu nicht löst. Erste Anhaltspunkte für seinen Aufbau gibt das IR-Spektrum (CH_2Cl_2), welches keine ν_{CO} -, aber $\nu_{\text{C-P}}$ - (960 und 1060 cm^{-1}) und $\nu_{\text{C-N}}$ -Schwingungen (1100 cm^{-1}) zeigt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) finden sich bei $\delta = 2.88$ ein Doppelquartett [$^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 8.1$; $^4J(^3\text{P-}^1\text{H}) = 1.8\text{ Hz}$] für die NCH_2^- , bei $\delta = 1.70$ ein Pseudotriplett ($N = 13.1\text{ Hz}$) für die PCH_3 - und bei $\delta = 1.05$ ein Triplett [$^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 8.1\text{ Hz}$] entsprechend den NCH_2CH_3 -Protonen. Das Signal bei $\delta = 1.70$ resultiert aus einem $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}'_9$ -System⁸⁾ und deutet auf die magnetische Äquivalenz beider Phosphorreste hin, welche durch das Auftreten eines Singulets bei $\delta = 11.39$ im $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) bewiesen wird.

Weitere Hinweise auf die Konstitution von **3** enthält das $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2). Die Kohlenstoffe der Diethylaminogruppen erscheinen als Singulets bei $\delta = 53.44$ bzw. 15.49 . Das Pseudotriplett ($N = 57.4\text{ Hz}$) bei $\delta = 16.14$ steht für das AXX' -System⁹⁾ beider Trimethylphosphingruppen. Das ylidische Kohlenstoffatom wird infolge einer Kernspin-Wechselwirkung mit beiden Phosphoratomen in ein Triplett [$^1J(^{31}\text{P-}^{13}\text{C}) = 125.8\text{ Hz}$] aufgespalten. Die mit $\delta = 37.52$ für sp^2 -hybridisierte C-Atome hohe Abschirmung beruht auf einer Ladungsübertragung, welche mit der Grenzstruktur **A** beschrieben werden kann.

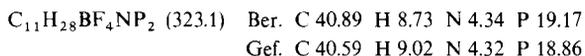


Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten sind unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten (Na/K , P_4O_{10}) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen.

(Diethylamino)bis(trimethylphosphonio)methanid-tetrafluorborat (**3**): Zu 0.94 g (2.00 mmol) **1**⁵⁾ in 30 ml Dichlormethan gibt man bei -40°C 0.45 g (6.00 mmol) Trimethylphosphin und rührt 10 h . Nach Entfernen des Lösungsmittels extrahiert man **4** 10 mal mit je 5 ml Ether. **4** wurde durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie massenspektroskopisch identifiziert und mit Literaturdaten¹⁰⁾ verglichen. Den Rückstand (**3**) trocknet man 10 h i. Hochvak. Farblose Kristalle, Ausb. 0.54 g (89% , bez. auf **1**).



⁸⁾ R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

⁹⁾ D. A. Redfield, J. H. Nelson und L. W. Cary, J. Inorg. Nucl. Chem. Lett. **10**, 727 (1974).

¹⁰⁾ F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber. **106**, 1262 (1973).