

Arsaphosphenyl- und Diphosphenyl-Komplexe von Chrom und Molybdän

Peter Jutzi* und Udo Meyer

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

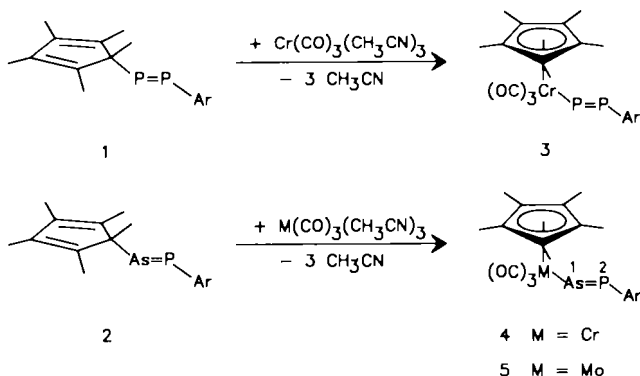
Eingegangen am 1. Oktober 1987

Arsaphosphenyl and Diphosphenyl Complexes of Chromium and Molybdenum

The reaction of the (pentamethylcyclopentadienyl)(Cp*)-substituted arsaphosphene $\text{Cp}^*\text{As}=\text{PAr}$ ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-tri-}t\text{-tert-butylphenyl}$) with $\text{M}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo}$) in toluene affords the novel arsaphosphenyl complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{MAs}=\text{PAr}$ ($\text{M} = \text{Cr}$: **4**; $\text{M} = \text{Mo}$: **5**) via a transfer of the Cp^* ligand from arsene to the metal centre. The corresponding diphosphenyl complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{CrP}=\text{PAr}$ **3** is obtained analogously from $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PAr}$ **1** and $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$. The compounds were characterized by spectroscopic methods.

Die ersten Übergangsmetall-substituierten Diphosphene (Diphosphenylkomplexe) wurden kürzlich von Weber et al. beschrieben¹⁾. Bisher sind solche Komplexe von Eisen, Ruthenium sowie Osmium und neuerdings auch von Mangan²⁾ bekannt. Die Synthese erfolgt jeweils aus den entsprechenden (Disilylphosphido)-Komplexen und Dichlor(supermesityl)phosphan unter zweifacher Chlortrimethylsilan-Abspaltung. Die Phosphor-Phosphor-Doppelbindung wird also erst am Metallzentrum aufgebaut.

Unser Synthesziel bestand darin, ausgehend von stabilen Cp^* -substituierten Arsaphosphenen oder Diphosphenen erstmals zu Arsaphosphenyl- bzw. zu neuen Diphosphenylkomplexen zu gelangen. Dabei soll der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand aufgrund der bekannten Labilität von Cp^* -Element-Bindungen³⁻⁵⁾ vom Arsen bzw. Phosphor unter Erhalt der Element-Phosphor-Doppelbindung an ein Metallzentrum wandern. Als geeignete Ausgangsverbindungen erschienen das Diphosphen $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PAr}$ **1** und das Arsaphosphen $\text{Cp}^*\text{As}=\text{PAr}$ **2** ($\text{Ar} = \text{Supermesityl} = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-tert-butylphenyl}$)⁶⁾.



Durch mehrtägiges Rühren von **1** und **2** mit Tris(acetonitril)tricarbonsylchrom bzw. von **2** mit Tris(acetonitril)tricarbonsylmolybdän in Toluol lassen sich die Komplexe **3**–**5** darstellen. Die in Lösung sehr empfindlichen Verbindungen wurden isoliert und durch ihre spektroskopischen Daten eindeutig charakterisiert. ³¹P-NMR-Verschiebungen von 653.0 ppm für das stark entschirmte metallgebundene Phosphoratom in **3** und von 559.6 ppm für den

arylgebundenen Phosphor sowie eine Kopplungskonstante $^1J = 610.1$ Hz liegen im Erwartungsbereich. Das gilt ebenso für die Phosphor-Resonanzen der Arsaphosphenylkomplexe **4** (608.2 ppm) und **5** (586.9 ppm). Die Hochfeldverschiebung beim Ersatz von Chrom durch Molybdän in **4** und **5** entspricht qualitativ dem Gang der Verschiebungen beim Ersatz von Eisen durch Ruthenium und Osmium in Diphosphenylkomplexen. Signifikant für eine Wanderung des C_5Me_5 -Ringes zum Metallatom ist die Hochfeldverschiebung für die Ringkohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum. Die Verschiebungen ändern sich von 124.0 ppm in **1** auf 102.2 ppm in **3** und von 123.9 ppm in **2** auf 101.5 ppm in **4** bzw. 105.6 ppm in **5**. Schließlich belegt das Auftreten von je drei intensiven CO-Banden im IR-Spektrum das Vorliegen einer $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe in den Verbindungen **3**–**5**.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. U. M. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in Argonatmosphäre durchgeführt. — ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: Bruker AM 300. — IR-Spektren: Beckman 4250. — Massenspektren: Varian 311 A.

*Tricarbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)[(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)diphosphenyl]chrom* (**3**): 1.23 g **1** (2.78 mmol) und 960 mg $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ (3.70 mmol) werden in 15 ml Toluol 72 h gerührt. Die tiefrote Suspension wird i. Vak. zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird mit 10 ml Hexan portionsweise gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.03 g (1.78 mmol, 61%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 169 °C (Zers.). — ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.30$ (9H, *p*- CMe_3), 1.38 (15H, C_5Me_5), 1.70 (18H, *o*- CMe_3), 7.64 (2H, Aryl). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl_3): $\delta = 9.9$ (C_5Me_5), 31.4 (CMe_3), 34.0 (CMe_3), 34.8 (CMe_3), 38.6 (CMe_3), 102.2 (C_5Me_5), 122.2 (CH-Aryl), 148.9 (Aryl), 152.1 (Aryl), 236.0 (br. CO), 244.8 (CO). — ³¹P{¹H}-NMR (CDCl_3): $\delta = 559.6$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 610.1$ Hz, P—Ar), 653.0 (d, $^1J_{\text{PP}} = 610.1$ Hz, P—Cr). — IR (KBr): 1980 cm^{-1} s, 1920 s, 1915 s (νCO). — MS/EI: m/z (%) = 578 (M^+ , 3.8), 550 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 6.0), 494 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 42.5), 438 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CMe}_3$, 100).

$\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{CrO}_3\text{P}_2$ (578.6) Ber. C 64.35 H 7.66
Gef. C 63.83 H 7.65

*Tricarbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)[(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)arsaphosphen-1-yl]chrom* (**4**): 1.42 g **2** (2.92 mmol) und 970 mg $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ (3.74 mmol) werden in 15 ml Toluol 6 d gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt in Analogie zu **3**. Ausb. 1.00 g (1.61 mmol, 55%), rotbraunes Pulver, Schmp. 183 °C (Zers.). — ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.33$ (9H, *p*- CMe_3), 1.39 (15H, C_5Me_5), 1.64 (18H, *o*- CMe_3), 7.62 (2H, Aryl). — ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 9.7$ (C_5Me_5), 31.6 (CMe_3), 34.4 (CMe_3), 34.9 (CMe_3), 39.0 (CMe_3), 101.5 (C_5Me_5), 122.3 (CH-Aryl), 149.4 (Aryl), 151.8 (Aryl), 236.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, CO), 244.6 (CO). — ³¹P{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 608.2$. — IR (KBr): 1975 cm^{-1} s, 1917 s, 1908 s (νCO). — MS/EI: m/z (%) =

622 (M^+ , 16.3), 594 ($M^+ - CO$, 2.2), 538 ($M^+ - 3 CO$, 56.6), 482 ($M^+ - 3 CO - CMe_3$, 100).

$C_{31}H_{44}AsCrO_3P$ (622.6) Ber. C 59.81 H 7.12
Gef. C 60.35 H 7.52

CAS-Registry-Nummern

1: 111662-43-2 / 2: 111662-44-3 / 3: 111662-45-4 / 4: 111662-46-5 /
5: 111662-47-6 / $Cr(CO)_3(CH_3CN)_3$: 16800-46-7 / $Mo(CO)_3-$
 $(CH_3CN)_3$: 15038-48-9

Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)arsaphosphen-1-yl]molybdän (5): 1.61 g **2** (3.30 mmol) und 1.25 g $Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$ (4.12 mmol) werden in 15 ml Toluol 6 d gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt in Analogie zu **3**. Ausb. 970 mg (1.46 mmol, 44%), dunkelrotes Pulver, Schmp. 183°C (Zers.). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.35 (9H, *p*- CMe_3), 1.41 (15H, C_5Me_5), 1.95 (18H, *o*- CMe_3), 7.39 (2H, Aryl). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = 10.8 (C_5Me_5), 31.5 (CMe_3), 34.1 (CMe_3), 34.8 (CMe_3), 38.6 (CMe_3), 105.6 (C_5Me_5), 121.9 (CH-Aryl), 148.8 (Aryl), 151.0 (Aryl), 226.2 (d, $^3J_{PC}$ = 16.9 Hz, Co), 236.2 (CO). — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = 586.9. — IR (KBr): 1992 cm^{-1} s, 1925 s, 1915 s (νCO). — MS/EI: m/z (%) = 638 ($M^+ - CO$, 12.2), 582 ($M^+ - 3 CO$, 10.2), 527 ($M^+ - 3 CO - CMe_3$, 44.5).

$C_{31}H_{44}AsMoO_3P$ (666.5) Ber. C 55.86 H 6.65
Gef. C 55.72 H 6.61

- ¹⁾ ^{1a)} L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* **97** (1985) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 865. — ^{1b)} L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **6**, (1987) 110.
²⁾ L. Weber, G. Meine, *Chem. Ber.* **120** (1987) 457.
³⁾ S. S. Keppie, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 3216.
⁴⁾ ^{4a)} D. Gudat, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 10. — ^{4b)} D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* **39** (1985) 277.
⁵⁾ ^{5a)} P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 123. — ^{5b)} P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 919. — ^{5c)} P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) C 18.
⁶⁾ P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) C 6.

[275/87]