

Journal of Organometallic Chemistry, 236 (1982) 301–307
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG KATIONISCHER HALBYLIDE AUS METALLKOMPLEXEN

WOLFGANG UEDELHOVEN, KARL EBERL, WERNER SIEBER und FRITZ ROLAND
KREISSL *

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 11. Mai 1982)

Summary

Neutral and cationic metal substituted ylids react with an excess of trimethylphosphane to give cationic half ylids. With normal synthetic methods only few of these compounds could be obtained in very low yields. The structures are derived from spectroscopic data and elemental analyses.

Zusammenfassung

Neutrale bzw. kationische metallsubstituierte Ylide setzen sich mit einem Überschuss von Trimethylphosphan in einer neuartigen Reaktion zu kationischen Halbyliden um, welche nach den üblichen Synthesemethoden nicht oder nur in sehr geringen Ausbeuten zugänglich sind. Die Strukturen der neuen Verbindungen werden durch spektroskopische und analytische Untersuchungen gesichert.

Einleitung

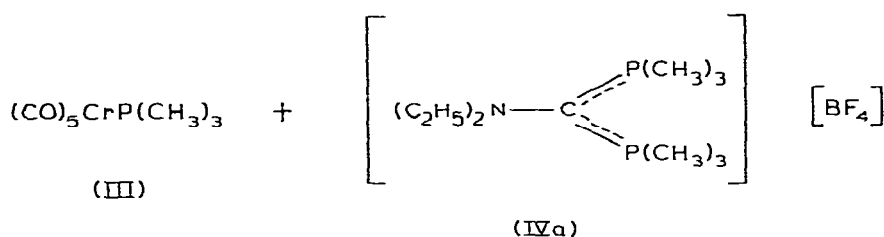
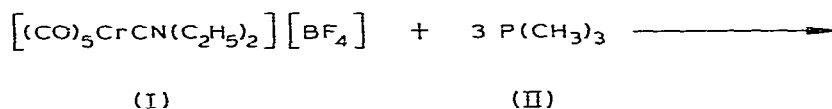
Unsubstituierte kationische Halbylide der allgemeinen Art $[R_3PCHPR_3]X$ entstehen bei der Quartärnisierung phosphansubstituierter Ylide [1], der Umylidierung von Trimethylmethylenphosphoran [2], der Entsilylierung trimethylsilylsubstituierter Ylide [3], der Addition von Halogenwasserstoff an Bisylide [3] sowie bei der Einwirkung von Tris(dimethylamino)phosphan auf [Chlor(trimethylphosphoranyliden)methyl]trimethylphosphoniumchlorid [4].

Mit der Umsetzung von aromatischen Säurechloriden mit Bis(triphenylphosphoranyliden) [5], der Addition von Trimethylhalogensilan an Bis(trimethylphosphoranyliden) [6] bzw. von Methyljodid an $[Si(CH_3)_3][P(CH_3)_2]C=P(CH_3)_3$ [1] und der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Triphenylphosphan [4] sind u.a. elementorganisch substituierte kationische Halbylide zugänglich.

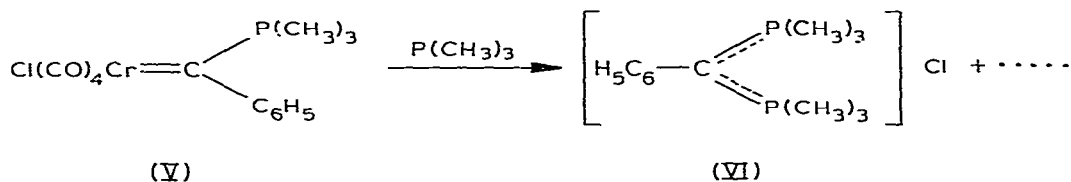
Ein im Vergleich zu obigen Methoden völlig neuartiger Weg für die Darstellung am Kohlenstoffatom substituierter Halbylide schliesst hierbei die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Synthesebausteine ein.

Präparative Ergebnisse

Die Reaktion von Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chromtetrafluorborat [7] mit Trimethylphosphan führt bei tiefen Temperaturen zu Diethylaminobis(trimethylphosphonio)methanidtetrafluorborat und Pentacarbonyl(trimethylphosphan)chrom [8].



Für die Synthese weiterer aryl- und triphenylsilyl-substituierter, kationischer Halbylide eignen sich neutrale bzw. kationische metallsubstituierte Ylide mit den Zentralmetallen Chrom [9,10] und Mangan [11], welche bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an Trimethylphosphan die gewünschten Produkte ergeben. Die anfangs weinroten (Cr) bzw. grünen (Mn) Lösungen färben sich bei Zugabe von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und langsamer Temperaturerhöhung gelblich, wobei dann ein farbloser Niederschlag ausfällt.



Als Zwischenstufe bildet sich ein mit $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\}[\text{BCl}_4]$ [12] vergleichbarer Halbylidkomplex, der unter heterolytischer Spaltung der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung zum kationischen Halbylid weiterreagiert.

Neutrale Molybdän- und Wolfram-ylide [10] zeigen selbst bei höheren Temperaturen in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphan keine Abspaltung der Ylideinheit sondern lediglich die Substitution eines Carbonylliganden durch $\text{P}(\text{CH}_3)_3$. Ähnlich verhält sich der Rheniumhalbylidkomplex [12] $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\}[\text{BCl}_4]$, bei welchem sich ebenfalls nur eine CO-Substitution beobachten lässt.

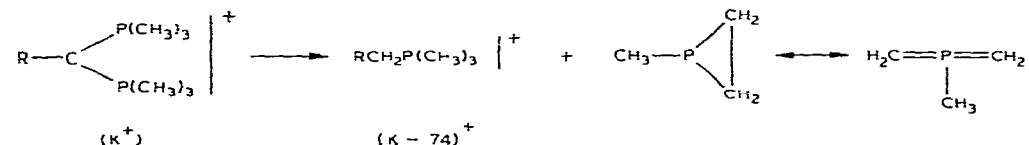
selwirkung mit beiden Phosphoratomen in ein Triplett ($^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 125.8 Hz) aufgespalten.

Massenspektren

Die massenspektrometrische Identifizierung der Verbindungen IVa–IVd und VI wurde mithilfe der Felddesorptionstechnik vorgenommen. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Von allen Verbindungen findet man ein Signal bei der Massenzahl des Kations. Die Phenyl- und Diethylaminoderivate zeigen zudem einen um eine Einheit höheren Peak für das Ion $(K+1)^+$. Ein Signal entsprechend der Masse des Ionenpaares wird nur beim Chlorid der Phenyl- und beim Tetrafluoroborat der Diethylaminoverbindung gefunden.

Hervorzuheben ist ein allen Spektren gemeinsamer Peak, der um 74 Masseneinheiten unter dem das Kations liegt und der einem Ion mit der Summenformel $\text{RC}_4\text{H}_{11}\text{P}^+$ entspricht. Nimmt man für dieses Fragment die Struktur eines Phosphoniumkations an, so lässt sich folgender Zerfall annehmen, wobei



für das abgespaltene Neutralteilchen mehrere mesomere Grenzformen zu formulieren sind.

Fragmente mit ähnlicher Struktur treten auch beim massenspektrometrischen Zerfall von Trimethylphosphan und Tetramethyldiphosphan auf [15–17]. Darüber hinaus sind unsubstituierte Phosphirane schon seit längerer Zeit bekannt [18,19].

Das Spektrum der Diethylaminoverbindung zeigt zusätzlich einen Peak bei $m/z = 176$, welcher um 60 Masseneinheiten unter dem des Kations liegt. Dieser Zerfall lässt sich mit der Bildung von Phosphiran [18] und eines durch Mesomerie stabilisierten Ions beschreiben:

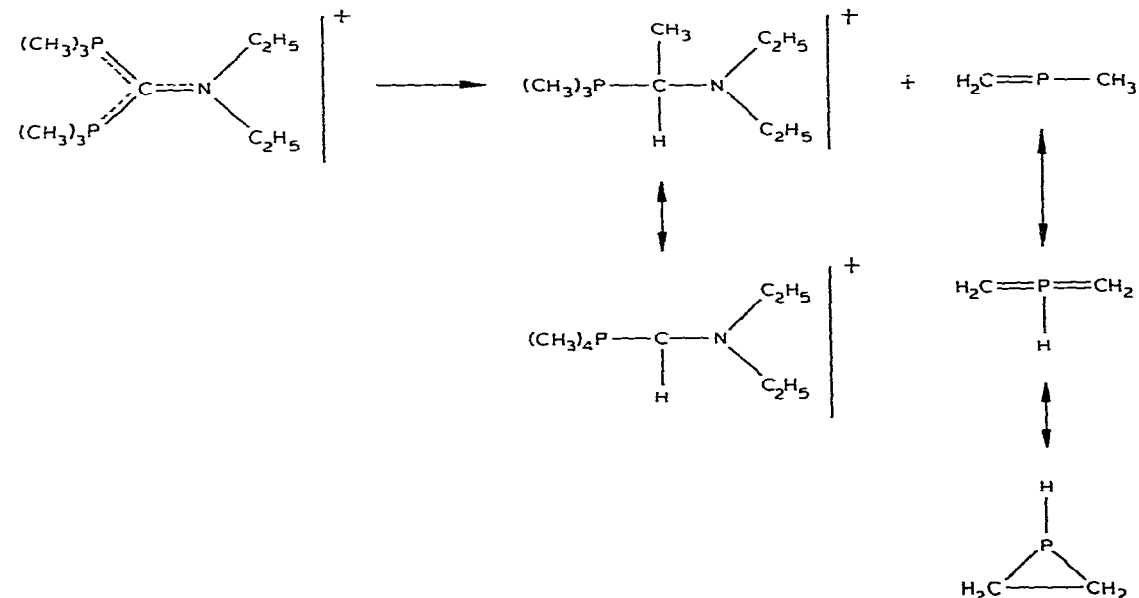


TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER KATIONISCHEN HALBYLIDE (K = Kation, A = Anion)

| Verbindung | (K + A) ⁺ | K ⁺ | (K + 1) ⁺ | (K - 60) ⁺ | (K - 74) ⁺ |
|------------|----------------------|----------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| IVa | 323 | 236 | 237 | 176 | 162 |
| IVb | 276 | 241 | 242 | — | 167 |
| VI | — | 241 | 242 | — | 167 |
| IVc | — | 255 | — | — | 181 |
| IVd | — | 423 | — | — | 349 |

Diskussion

Bei der Darstellung von kationischen Halbyliden aus Übergangsmetallsubstituierten Yliden wird als Zwischenstufe ein Halbylidkomplex angenommen. In diesem weist das Zentralmetall eine erhöhte negative Ladung auf, welche insbesondere bei den leichteren Metallen Chrom und Mangan schlecht ausgeglichen werden kann. Eine Verringerung der Ladungsdichte kann entweder durch Abspaltung eines Trimethylphosphansubstituenten oder durch heterolytische Spaltung der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung des Halbylidliganden erfolgen. Ein Überschuss von Phosphan in der Reaktionslösung favorisiert die zweite Möglichkeit, während in einer phosphanarmen Lösung bei Halbylidkomplexen von Mangan und Rhenium die Eliminierung einer Phosphangruppe zu beobachten ist.

Heterolytische Öffnungen einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung werden auch bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ [20] oder bei der Umsetzung von Übergangsmetallcarbenkomplexen mit Diazomethan [21] und Wittigreagenzien [22] diskutiert. Hierbei wird ebenfalls dem Zentralmetall eine negative Partiaalladung zugeschrieben.

Die massenspektrometrische Untersuchung der kationischen Halbylide lässt erstmals eine Fragmentierung der Verbindungen unter Messbedingungen erkennen. Die EI-Massenspektren unsubstituierter kationischer Halbylide zeigen dagegen nur den jeweiligen Molekülpeak.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgten mit einem Beckman IR-10-Gerät. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Varian EM 360-Gerät, die ^{13}C -NMR-Spektren mit einem Bruker HFX 90 Gerät registriert.

(a) $[(\text{CH}_3)_3\text{PCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{BF}_4]$

Zu 0.94 g (2.0 mmol) $[(\text{CO})_5\text{CrCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{BF}_4]$ in 30 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -40°C 0.45 g (6.0 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und rührt 10 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels extrahiert man $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_3$ 10 mal mit je 5 ml Ether. $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_3$ wurde durch IR- und ^1H -NMR-Spektren sowie massenspektroskopisch identifiziert und mit Literaturwerten verglichen. Den Rückstand trocknet man 10 h am Hochvakuum. Farblose Kristalle. Ausbeute 540 mg,

89% bez. auf $[(\text{CO})_5\text{CrCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{BF}_4]$. Gef.: C, 40.59; H, 9.02; N, 4.32; P, 18.86. $\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{NP}_2$ ber.: C, 40.89; H, 8.73; N, 4.34; P, 19.17%; Mol.-Gew., 323.1).

(b) $[(\text{CH}_3)_3\text{PC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{Cl}]$

Zur Lösung von 1.44 g (5.0 mmol) $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$ in 50 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -78°C 2.00 g (26.3 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur geht das zunächst ausgefallene Ylid langsam in Lösung, worauf sich diese gelb färbt. Schliesslich vertieft sich die Farbe unter Gasentwicklung rotbraun, und es fällt ein farbloses Pulver aus. Nach 1 h Rühren wird durch Zugabe von 50 ml Ether das Reaktionsprodukt weitgehend ausgefällt. Zur Reinigung wäscht man 6 mal mit je 20 ml Ether und 2 mal mit je 20 ml Pentan. Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhält man farblose Kristalle. Ausbeute 730 mg, 53% bez. auf $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$. (Mol.-Gew. massenspektrometr. bez. auf ^{35}Cl , 276; $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ClP}_2$; Mol.-Gew., 276.7).

(c) $[(\text{CH}_3)_3\text{PC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{BF}_4]$

Wie bei b werden 0.70 g (2.0 mmol) $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BF}_4]$ mit 0.50 g (6.6 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält farblose Kristalle. Ausbeute 630 mg, 70% bez. auf $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BF}_4]$. (Mol.-Gew. massenspektrometr. 241; $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{P}_2$; Mol.-Gew., 241.4).

(d) $[(\text{CH}_3)_3\text{PC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{BF}_4]$

Entsprechend b kommen 0.50 g (6.6 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ mit 0.72 g (2.0 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_4\text{CH}_3][\text{BF}_4]$ zur Umsetzung. Die Aufarbeitung ergibt farblose Kristalle. Ausbeute 280 mg, 65% bez. auf $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_4\text{CH}_3][\text{BF}_4]$. (Mol.-Gew. massenspektrometr. 255; $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{P}_2$; Mol.-Gew. 255.2).

(e) $[(\text{CH}_3)_3\text{PCSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{BF}_4]$

Die Umsetzung von 1.14 g (2.0 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnCSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$ mit 0.50 g (6.6 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ergibt analog b farblose Kristalle. Ausbeute 840 mg, 55% bez. auf $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnCSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$. (Mol.-Gew. massenspektrometr. 423; $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{PSi}$; Mol.-Gew., 423.0).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn Bad-Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Hilfen.

Literatur

- 1 H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber., 101 (1968) 3545.
- 2 O. Gasser und H. Schmidbaur, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6281.
- 3 H. Schmidbaur, O. Gasser und M.H. Sakhawat, Chem. Ber., 110 (1977) 3501.
- 4 R. Appel, F. Knoll, H. Schöler und H.D. Wihler, Angew. Chem., 88 (1976) 769; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 701.
- 5 H.J. Bestmann und W. Kloeters, Angew. Chem., 89 (1977) 55; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 45.
- 6 H. Schmidbaur, O. Gasser und M.S. Hussain, Chem. Ber., 110 (1977) 3501.

- 7 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 616.
- 8 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Kleine, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 2451.
- 9 F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 305.
- 10 F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und G. Kreis, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 3283.
- 11 F.R. Kreissl, P. Stückler und E.W. Meineke, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 3040.
- 12 F.R. Kreissl, K. Eberl und P. Stückler, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 657; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 654.
- 13 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, **42** (1964) 2275.
- 14 D.A. Redfield, J.H. Nelson und L.W. Cary, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10** (1974) 727.
- 15 R.G. Kostyanovsky und V.G. Plekhanov, *Org. Mass. Spectrom.*, **6** (1972) 1183.
- 16 K.P. Wanczek und Z.Ch. Profous, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.*, **17** (1975) 23.
- 17 G.M. Bogolyubov, N.N. Grishin und A.A. Petrov, *Zh. Obsch. Khim.*, **39** (1969) 1808.
- 18 R.I. Wagner, Le Vern D. Freeman, H. Goldwhite und D.G. Roswell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 1102.
- 19 S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D.G. Roswell und R. Tang, *Tetrahedron*, **25** (1969) 1097.
- 20 W.C. Kaska, D.K. Mitchell und R.F. Reichelderfer, *J. Organometal. Chem.*, **47** (1973) 391.
- 21 F.R. Kreissl, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, **57** (1973) C9.
- 22 C.P. Casey und T.J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 6543.