

Preliminary communication

METALLSUBSTITUIERTE VB-ELEMENTSYSTEME

II.* PHOSPHIDO-ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT FREIER DONOR-FUNKTION

W. MALISCH und M. KUHN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 87 Würzburg, Am Hubland (Deutschland)

(Eingegangen den 25. April 1974)

Summary

Transition metal-substituted dioxaphospholanes are prepared by the reaction of 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane with VIA metal-carbonyl anions. As a consequence of the pronounced basicity of the VB element this species can be readily converted to bridged dinuclear or cationic mononuclear complexes. Attempts to synthesize coordination compounds with terminal $(\text{CH}_3)_2\bar{\text{P}}$ -groups yield diphosphinometal cations via phosphorus—phosphorus coupling. The product is changed in the presence of strong electrophiles.

$\text{R}_2\bar{\text{P}}$ -Gruppierungen besitzen eine ausgeprägte Tendenz in homo- und heteronuclearen Metallkomplexen verbrückende Funktionen einzunehmen [2—5]. Übergangsmetalphosphide mit freier Donorfunktion, direkte Vorstufen dieser μ -Phosphido-Aggregate, sind daher nur in äusserst wenigen Fällen bekannt [6—8]. Die unerwartet hohe Stabilität von Dimethylarsenido—VIA Metallverbindungen [1] veranlasste uns, nun auch entsprechende Phosphorsysteme eingehender zu untersuchen.

Hierbei fanden wir, dass z.B. 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-Dioxaphospholan—Metallkomplexe, deren Elementeinheit glatt durch "modifizierte" Alkalisalz-eliminierung [9] am metallischen Zentrum einföhrbar ist, offenbar als Folge sterischer Faktoren ebenfalls in unverbrückter Form existent sind.

Die in orangegelben Nadeln anfallenden Metall-phospholane sind in unpolaren Solventien löslich, zersetzen sich jedoch bei Lichteinwirkung (Cyclohexan) rasch unter Metallhydridbildung. Bemerkenswert sind die Befunde der Kernresonanzspektroskopie, denenzufolge die Einführung metallischer Liganden zu einer drastischen Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz föhrt. Die Protonen-

*I. Mitteilung vgl. Ref. 1.

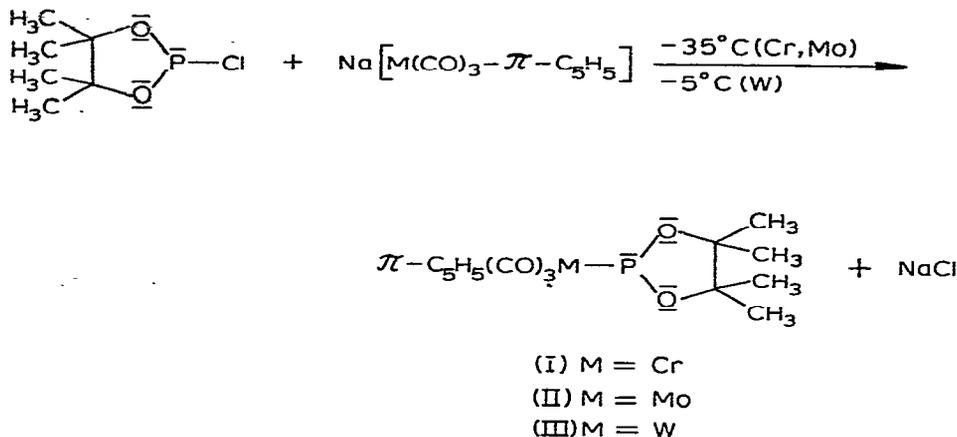


TABELLE I

EIGENSCHAFTEN DER 2-METALL-1,3,2-DIOXAPHOSPHOLANE SOWIE DEREN AGGREGATIONS- UND QUARTERNIERUNGSPRODUKTE

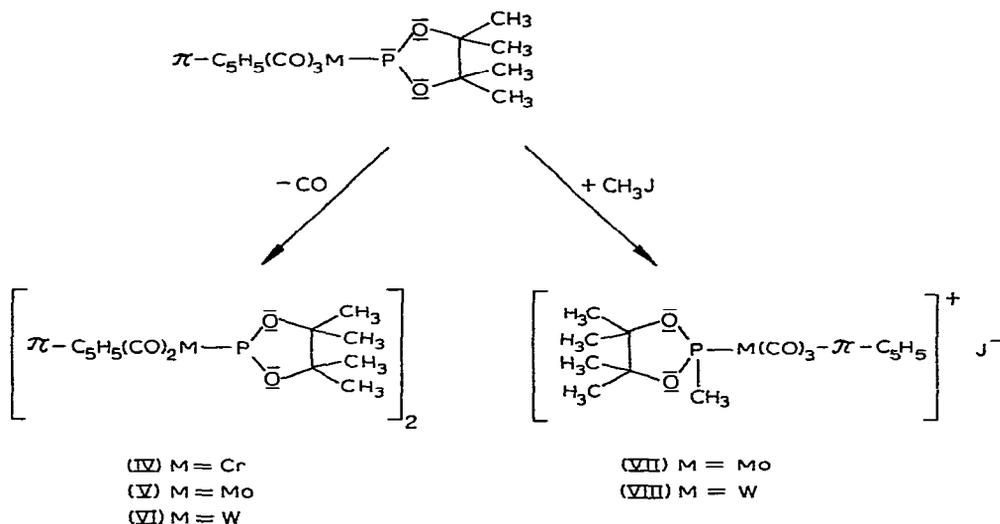
Komplex ^a Nr.	Fp. ^b (°C)	$\nu(\text{CO})^c$ (cm ⁻¹)	³¹ P-Resonanz ^d (ppm)/(Solvens)		
I	78	1989	1938	1916	-317.3/(Toluol-d ₈)
II	75	1998	1932	1922	-299.1/(C ₆ D ₆)
III	96	1998	1926	1918	-279.1/(C ₆ D ₆)
IV	175-178	1949	1883		-261.3/(Toluol-d ₈)
V	152	1950	1878		-244.3/(C ₆ D ₆)
VI	161	1939	1865		-226/(CDCl ₃)
VII	170	2062	2003	1979	-213.6/(CHCl ₃)
VIII	185	2058	1987	1968	-172.2/(CHCl ₃) J(¹⁸³ W ³¹ P) 259 Hz

^a Analytische Daten in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur. ^b Cu-Block geschlossene Kapillare. Die für I-III angegebenen Werte indizieren beginnende Dimerisierung. ^c 0.1 mm Flüssigkeitsküvetten, I-III in Methylcyclohexan, IV-VIII in CHCl₃. ^d Protonenentkoppelt, H₃PO₄ ext.

resonanz zeigt die erwarteten Signale für Metall-*cis*- und Metall-*trans*-ständige Methylgruppierungen ($\Delta\delta$: 0.15 ppm/Toluol-d₈) nur innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs. [Koal.-temp.: +38°C (Mo); +107°C (W).] Analoge Beobachtungen an 2-Chlor-1,3,2-Dioxaphospholanen wurden als Folge eines raschen Vierzentren-Inversionsprozesses gedeutet [10]*, können in den hier betrachteten Fällen ihre Erklärung aber durchaus auch in einer radikalisch induzierten Inversion [11] oder einem für metallsubstituierte Inversionszentren vorgeschlagenen Partial-Dissoziativvorgang finden [12].

Das Verhalten von I-III wird im Gegensatz zu dem der vergleichbaren Arsen-Komplexe [14] nahezu ausschliesslich von der Aktivität des VB Elementatoms bestimmt, die teilweise bereits bei Raumtemperatur eine Umwandlung zu den phospholanverbrückten Zweikernkomplexen erzwingt [η_2 (Benzol): Cr (10 Min.); Mo (2.5 Min.)]. Alkylierungsmittel überführen die Phosphido-Verbindungen in komplexe Kationen *P*-alkylierter Dioxaphospholane.

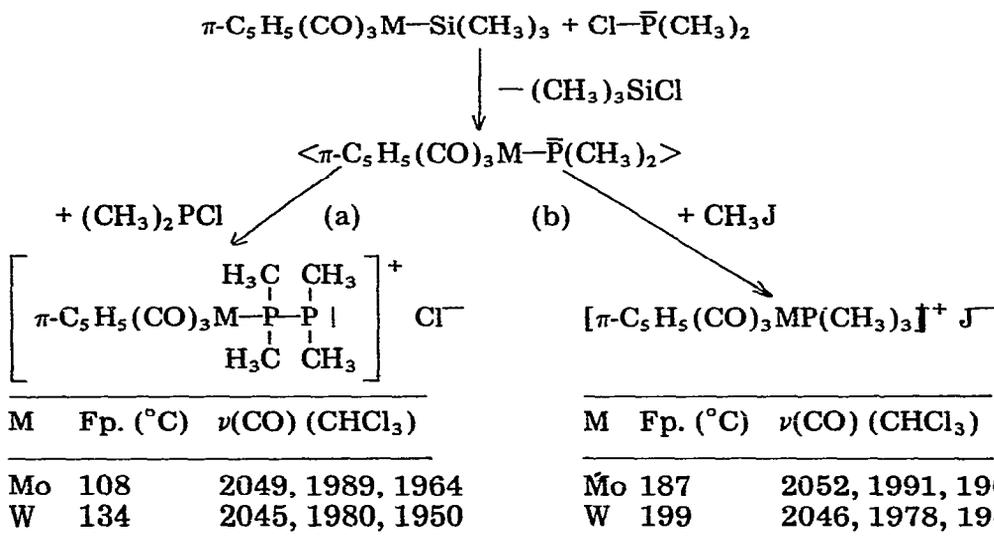
*Neueren Untersuchungen zufolge, ist dieses Phänomen einem auf Verunreinigungen basierenden Halogenaustausch zuzuschreiben [13]. Ähnliche Effekte sind für die Metall-phospholane auszu-schliessen [14].



Die Basizität der Donorfunktion erscheint bei Dimethylphosphido-Übergangsmetallkomplexen bereits in dem Ausmasse gesteigert, dass Darstellungsversuche unter verschiedenartigen experimentellen Bedingungen stets nur Produkte weiterführender Substitutionen liefern.

Die zur kationischen Diphosphinverbindung führende rasche P-P-Kopplung (a)* lässt sich nur in Gegenwart solcher Elektrophiler verhindern, die das Entsilylierungsagens an Konzentration und Reaktivität übertreffen (b).

Die Basizitätsabstufung metallsubstituierter VB Elementbasen, $L_n\text{M}-\bar{\text{P}}\text{R}_2 \gg L_n\text{M}-\bar{\text{A}}\text{SR}_2$, entspricht demnach den Erfahrungen an vielen einfachen Systemen, die beobachteten Unterschiede sind jedoch ungleich stärker ausgeprägt.



*Entsprechende Beobachtungen wurden kürzlich auch an Dimethylphosphin-Iminophosphoranen und verwandten Systemen gemacht vgl. z.B. Ref. 15.

Dank

Den Herren Prof. Dr. H. Schmidbaur und Prof. Dr. M. Schmidt danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Malisch und M. Kuhn, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 51; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 13 (1974) 84.
- 2 J. Chatt und D.A. Thornton, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1005.
- 3 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.
- 4 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 1289.
- 5 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 711.
- 6 M. Cooke, M. Green und D. Kirckpatrick, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1507.
- 7 R.J. Haines und C.R. Nolte, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 163.
- 8 R.C. Dobbie und P.R. Mason, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1124.
- 9 W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 979.
- 10 B. Fontal und H. Goldwhite, *Tetrahedron*, 22 (1966) 3273.
- 11 D.R. Rayner, E.G. Miller, P. Bickert, A.J. Gordon und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3138.
- 12 P.C. Turley und P. Haake, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4617.
- 13 R.H. Cox, M.G. Newton und B.S. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 528.
- 14 W. Malisch und M. Kuhn, *Publikation in Vorbereitung*.
- 15 W. Wolfsberger, *Z. Naturforschg. B*, 29 (1974) 37.