

Preliminary communication

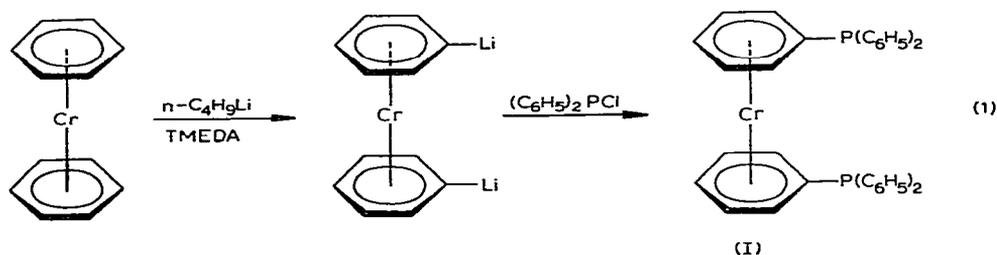
METALL- π -KOMPLEXE VON BENZOLDERIVATEN

III*. BIS(DIPHENYLPHOSPHINO- h^6 -BENZOL)-CHROM(0)

CH. ELSCHENBROICH und F. STOHLER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, Basel (Schweiz)
 (Eingegangen den 2. Januar 1974)

Die Koordination von Phosphinen an Uebergangsmetalle erfolgt normalerweise über eine σ -Donor/ π -Acceptor Wechselwirkung, wobei der Donoranteil durch das einsame Elektronenpaar am Phosphoratom geliefert wird. Aromatisch substituierte Phosphine enthalten jedoch in ihren cyclisch konjugierten π -Systemen noch ein weiteres, zur Koordination an Metalle befähigtes Strukturelement. Es erschien uns daher von Interesse, Arylphosphin-Metall- π -Komplexe zu synthetisieren, um deren Reaktivität, speziell im Hinblick auf eine etwaige $\pi \rightarrow \sigma$ Umlagerung, zu studieren. Zur Darstellung derartiger P-substituierter Benzol-Metall-Komplexe bot sich die Umsetzung von 1,1'-Dilithiobenzolchrom [1] mit Diphenylchlorphosphin an (I).



Experimentelles

Die Arbeiten müssen unter N_2 -Schutz ausgeführt werden. Lösungsmittel sind mittels CaH_2 zu absolutieren.

(1) Darstellung von $[(C_6H_5)_2P-h^6-C_6H_5]_2Cr^0$

3.12 g (15 mmol) Dibenzolchrom werden in 200 ml Cyclohexan gelöst und mit einem Gemisch von 25 ml (35 mmol) n-Butyllithium (1.45-molare Lösung in Hexan) und 5 ml (35 mmol) TMEDA** bei 70° 1 h umgesetzt. Die Reaktions-

*Als I. und II. Mitteilung gelten Ref. 1 und 2.

**TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin

mischung wird nun auf 0° abgekühlt, innerhalb 10 Min. mit einer Lösung von 7.1 ml (40 mMol) frisch destilliertem Diphenylchlorphosphin in 50 ml Cyclohexan versetzt und anschliessend noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die intensiv orangebraune Lösung wird über eine G3-Fritte filtriert und der Rückstand mit siedendem Benzol extrahiert bis die abfliessende Lösung nur noch hellgelb gefärbt ist. Anschliessend werden die gesammelten Filtrate zur Trockene gebracht. Die Auftrennung des Rohproduktes erfolgt chromatographisch an Al₂O₃ (desaktiviert mit 0.5% H₂O, eluieren mit Benzol). Zone 1 der Chromatographie wird vom Lösungsmittel befreit und ca. 3 h bei 140° am Hochvakuum (10⁻³ mm) belassen. Ausbeute: 5.5 g (66% bezogen auf (C₆H₅)₂Cr) eines gelben Pulvers. Durch Umkristallisation aus Cyclohexan/Hexan Gemisch kann die Verbindung in Form brauner Kristalle erhalten werden. Gef.: C, 74.83; H, 5.42; Cr, 8.81; P, 10.60, Mol. Gew. (MS) 576, Fp. 197–198°. C₃₆H₃₀CrP₂ ber.: C, 75.00; H, 5.24; Cr, 9.02; P, 10.74%. Mol. Gew. 576.78.

(2) Bildung von $\{[(C_6H_5)_2(CH_3)P-h^6-C_6H_5]_2Cr^0\}J_2$

115 mg (0.2 mMol) [(C₆H₅)₂P-h⁶-C₆H₅]₂Cr⁰ werden in 5 ml Dimethylsulfoxid/Benzol (3/1) gelöst, mit 1.6 ml (26 mMol) Methyljodid versetzt und ca. 30 Min. gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Benzol fällt das Diphosphoniumsalz in Form orangebrauner Kristalle aus. Durch mehrmaliges Waschen mit Benzol kann es gereinigt werden. Ausbeute fast quantitativ. Gef.: C, 54.75; H, 4.68; J, 28.50. C₃₈H₃₆CrJ₂P₂ ber.: C, 53.08; H, 4.22; J, 29.49%. Mol. Gew. 860.41.

Ergebnisse und Diskussion

Bis(diphenylphosphino-h⁶-benzol)-chrom(0) sublimiert bei 150°/10⁻³ mm, schmilzt unter N₂-Schutz unzersetzt bei 197–198° und ist in Benzol gut, in gesättigten Kohlenwasserstoffen mässig (Cyclohexan) bis schlecht (Hexan) löslich. Es zeichnet sich durch eine, für Dibenzol-Metall-Neutralkomplexe bemerkenswert grosse Oxidationsstabilität aus. In kristalliner Form hält es sich an Luft über Wochen unverändert. Auch in Lösung wird es durch Luftsauerstoff nur langsam angegriffen. Einleiten eines O₂-Stromes in eine Lösung von [(C₆H₅)₂P-h⁶-C₆H₅]₂Cr⁰ in Benzol, die mit H₂O unterschichtet ist, führt erst nach Stunden zu einer Gelbfärbung der Wasserphase, verursacht durch Diaromaten-chrom(I)-Kationen. Letztere treten zunächst monosubstituiert und im weiteren Verlauf der Oxidation unsubstituiert auf, was dem Intensitätsverhältnis der ¹H-Hyperfeinkomponenten in den entsprechenden ESR-Spektren entnommen werden kann. Ähnlich wie bei Bis(trimethylsilylbenzol)-chrom(0) [2] geht mit dem Übergang Cr⁰ → Cr^I auch im Falle von Bis(diphenylphosphino-h⁶-benzol)-chrom(0) eine Labilisierung der C-Heteroatom-Bindung am π-gebundenen Aromaten einher.

Im ¹H-NMR Spektrum (100 MHz) von [(C₆H₅)₂P-h⁶-C₆H₅]₂Cr⁰ erscheinen zwei Multipletts bei τ 2.82 bzw. 8.84 im relativen Intensitätsverhältnis 2/1. Während somit die ¹H-NMR Absorption der nicht koordinierten Phenylreste, relativ zu freiem Triphenylphosphin, unverschoben auftritt, wäre die Hochfeldverschiebung der ¹H-NMR-Signale der π-gebundenen Sechsringe mit 6 ppm etwa doppelt so gross wie in unsubstituiertem Dibenzolchrom (τ 5.66).

IR-Spektroskopisch (KBr-Pressling) wird das Vorliegen π-gebundenen Benzols durch Banden bei 810, 990, 1005 und 1430 cm⁻¹ belegt. Letztere

Absorption fällt mit der charakteristischen Bände für die P-C₆H₅ Gruppierung in Arylphosphinen (1435 cm⁻¹) [3] praktisch zusammen und gibt sich demgemäss nur in einer Intensitätssteigerung der entsprechenden Bände des freien Liganden Triphenylphosphin zu erkennen.

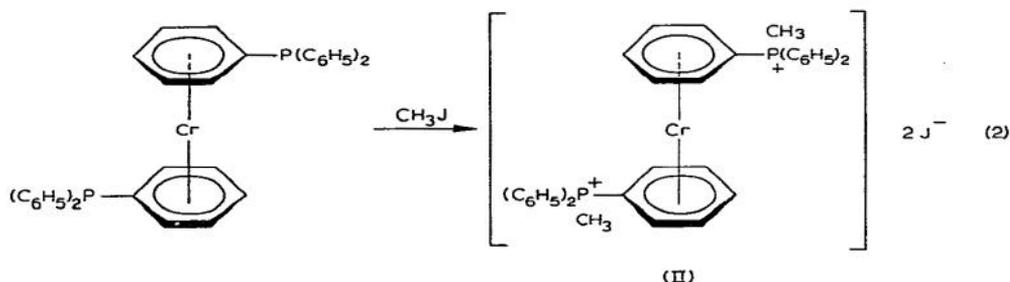
Das Massenspektrum (70 eV) von [(C₆H₅)₂P-h⁶-C₆H₅]₂Cr⁰ ist im wesentlichen durch Molekülpeak, "Halbsandwich"-peak und die Fragmentationen des Triphenylphosphins [4] bestimmt. Die massenspektroskopischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefasst.

TABELLE 1

MASSENPEAKS VON [(C₆H₅)₂P-h⁶-C₆H₅]₂Cr⁰

Ion	m/e	Rel. Int.	Ion	m/e	Rel. Int.
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ Cr ⁺	576	10	(C ₆ H ₅) ₂ P ⁺	183	98
(C ₆ H ₅) ₃ PCr ⁺	314	29	(C ₆ H ₅) ₂ P ⁺	152	18
(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺	262	100	(C ₆ H ₅)P ⁺	108	75
(C ₆ H ₅) ₂ P ⁺	185	28	C ₆ H ₅ ⁺	77	10
			Cr ⁺	52	15

Zusätzlich zu den spektroskopischen Ergebnissen deutet auch noch ein chemischer Befund darauf hin, dass Triphenylphosphin in [(C₆H₅)₂P-h⁶-C₆H₅]₂Cr⁰ über jeweils ein aromatisches π-System und nicht über Cr-P Bindungen an das Zentralmetall koordiniert ist. So lässt sich [(C₆H₅)₂P-h⁶-C₆H₅]₂Cr⁰, genau wie freie Phosphine, mit Methyljodid in die entsprechende Diphosphonium-Verbindung überführen (II);



Neben den analytischen Daten spricht insbesondere das Auftreten einer intensiven IR-Bande bei 1115 cm⁻¹ [3] sowie das ¹H-NMR Spektrum für die Phosphonium-Struktur von II: τ 2.28 (Multipllett, Rel. Int. 10, freies Phenyl); τ 4.8, 5.15 (Multipletts, Rel. Int. 3 bzw. 2, π-gebundenes Phenyl); τ 6.84 (Dublett, Rel. Int. 3, Methyl, J(P-H) 16 Hz).

Die beachtliche thermische Stabilität und die geringe Luftempfindlichkeit lassen Bis(diphenylphosphino-h⁶-benzol)-chrom(0) als neuartigen zweizähligen P-Chelat-liganden geeignet erscheinen. Über Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen werden wir demnächst berichten.

Diese Arbeit wurde vom Schweiz. Nationalfonds (Projekt Nr. 2.477.371) unterstützt.

Literatur

- 1 Ch. Elschenbroich, J. Organometal. Chem., 14 (1968) 157.
- 2 Ch. Elschenbroich, J. Organometal. Chem., 22 (1970) 677.
- 3 (a) L.W. Daasch und D.C. Smith, Anal. Chem., 23 (1951) 853.
(b) C.J. Pouchert (Herausgeber), Aldrich Library of IR-Spectra, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, 1970, S. 865.
- 4 H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D.H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, San Francisco, 1967, S. 647.