

ALKYLIDENTRIPHENYLPHOSPHORAN-KOMPLEXE VON KUPFER(I)- UND SILBER(I)-CHLORID

I. 2/1 KOMPLEXE

YOSHIHISA YAMAMOTO und HUBERT SCHMIDBAUR*

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, D 8000 München, Arcisstr. 21 (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Februar 1975)

Summary

Ylide complexes of the type $[(C_6H_5)_3PCHRMCHRP(C_6H_5)_3]Cl$ ($M = Cu, Ag$) have been obtained from the reaction of methylene, ethylidene- and isobutylidene-triphenylphosphorane with $CuCl$ and $AgCl$. These organocopper and organosilver compounds are of surprisingly high thermal stability. In the 1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra of the silver compound ($R = H$) the spin-spin interactions $^1H-C-^{107,109}Ag$, $^{31}P-C-^{107,109}Ag$, and for the first time, $^{13}C-^{107,109}Ag$ could be detected.

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Methylen-, Äthyliden- und Isobutylidentriphenylphosphoran auf $CuCl$ und $AgCl$ wurden Ylid-komplexe des Typs $[(C_6H_5)_3PCHRMCHRP(C_6H_5)_3]Cl$ ($M = Cu, Ag$) erhalten, die als metallorganische Verbindungen des Kupfers und Silbers thermisch beachtlich beständig sind. In den 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren der Silberverbindung mit $R = H$ wurden die Spin-spin-wechselwirkungen $^1H-C-^{107,109}Ag$, $^{31}P-C-^{107,109}Ag$ und, erstmals, $^{13}C-^{107,109}Ag$ beobachtet.

Einleitung

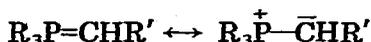
Ylide des Phosphors bilden nach einer Reihe von Arbeiten aus der jüngsten Zeit ungewöhnlich stabile Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen [1]. Selbst von den Münzmetallen Kupfer, Silber und Gold wurden Derivate isoliert, die thermisch auffallend beständige Strukturelemente des Typs $P-CH_2-Cu$ (Ag, Au) enthalten [2,3]. Bei diesen Untersuchungen kamen bisher rein alkylsubstituierte Ylide zur Anwendung, die eine Cyclisierung der Produkte

unter Umylidierung ermöglichten. In das systematische Studium der Ligandeneigenschaften von Yliden wurden daher jetzt auch die klassischen Alkyldientriarylphosphorane miteinbezogen, deren Reaktionen mit den d^{10} -Ionen Cu^I und Ag^I bisher noch nicht untersucht worden sind.

Ergebnisse

1. Ylide

Für die geplanten Umsetzungen mit CuCl und AgCl was es nötig, die folgenden drei Homologen in salzfreier Form herzustellen: (a) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (Schmp. 96°C , gelb) [4,5]; (b) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ (Schmp. $109\text{--}111^\circ\text{C}$, orange) [6]* und (c) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ (Schmp. $90\text{--}92^\circ\text{C}$, rot). Dazu konnte bei a entweder nach einem kürzlich beschriebenen Entsililyierungsverfahren [4] oder nach der Methode von Köster et al. [5] vorgegangen werden, das auch für b und c anwendbar ist. Letzteres wurde erstmals erhalten. Diese Ylide sind ausser durch ihre tiefe Farbe vor allem durch die Hochfeldverschiebung der ^1H - und ^{13}C -Signale der Carbaniongruppierung in den NMR-Spektren charakterisiert [7-10]. Beide Merkmale sind in der weitgehend am C-Atom der Ylid-Einheit lokalisierten negativen Ladungsdichte begründet, die durch die entsprechende polare Grenzform zum Ausdruck gebracht wird:

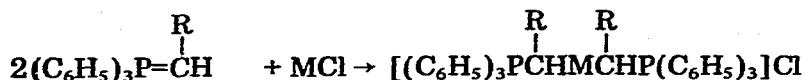


Bei der Komplexbildung an Metallen wird dieses "freie" Elektronenpaar in der Donatorbindung fixiert und es kommt zu drastischen Veränderungen, die sich u.a. in einer Löschung der Farbe und einem starken Absinken der chemischen Verschiebung der genannten Kerne manifestiert. Gleichzeitig ändert sich die Geometrie am ylidischen C-Atom von trigonal-eben nach tetraedrisch, wie es in einigen Röntgenstrukturanalysen klar zum Ausdruck kommt [11-14].

2. Ylid-komplexe

Darstellung und Eigenschaften

Die genannten Kriterien finden sich bei den Umsetzungen der drei ausgewählten Alkyldientriphenylphosphorane mit CuCl und AgCl bestätigt. In beiden Fällen wird bei Ansätzen im Molverhältnis 2/1 in Tetrahydrofuran eine weitgehende Entfärbung beobachtet und bei der Aufarbeitung wurden farblose bis blassgelbe Koordinationsverbindungen erhalten.



- (Ia) M = Cu, R = H
 (Ib) M = Cu, R = CH_3
 (Ic) M = Cu, R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 (IIa) M = Ag, R = H
 (IIb) M = Ag, R = CH_3
 (IIc) M = Ag, R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

* Die in Ref. 6 angegebene Zers.-temp. (75°C) konnten wir nicht bestätigen.

Die Produkte Ia and IIa sind nur in Chlorkohlenwasserstoffen gut löslich und gleichen in ihrem Lösungsverhalten den Phosphoniumsalzen. Da sie mit CH_2Cl_2 und CHCl_3 aber schon bei Raumtemperatur reagieren, muss bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden. Ib, Ic und Iib, Iic werden von diesen Lösungsmitteln selbst bei -60°C angegriffen. Die thermische Beständigkeit ist erstaunlich hoch und die Zersetzungstemperaturen liegen zum Teil erst über 200°C , eine für Organokupfer- und Organosilberverbindungen vergleichsweise hohe Stabilität [15,16]. Die Empfindlichkeit gegen Luft und Feuchtigkeit ist gering, doch wirkt direkte Belichtung zersetzend.

NMR-Spektren

Der Bis-(triphenylphosphonium-methylid)-komplex des Kupfers, Ia, zeigt in Methylenchlorid bei tiefen Temperaturen das erwartete ^1H -NMR-Spektrum, bestehend aus dem Dublett der CH_2 -Gruppen und dem Multiplett der Phenylreste im erwarteten Intensitätsverhältnis. Die Kopplungskonstante $^2J(^1\text{H}_2\text{C}^{31}\text{P})$ ist gegenüber der des freien Ylids charakteristisch vergrößert (14.2 Hz in Ia, 7.5 Hz im Ylid).

Von der analogen Silberverbindung IIa wurden neben den ^1H - auch die ^{13}C - und ^{31}P -Spektren aufgenommen, da hier wegen der Kerne ^{107}Ag und ^{109}Ag (je $s = 1/2$) zusätzliche Effekte zu erwarten waren. In der Tat besteht das ^1H -Spektrum aus dem virtuellen Triplet eines $\text{A}_2\text{XYX}'\text{A}_2'$ -Systems, das ^1H -entkoppelte ^{13}C -Spektrum aus einem Dublett von Dubletts und das ^{31}P -Spektrum wiederum aus einem virtuellen Dublett (^1H -entkoppelt). Während die den ^1H - und ^{31}P -Spektren zu entnehmenden Kopplungen $\text{H}-\text{C}-\text{Ag}$ und $\text{P}-\text{C}-\text{Ag}$ schon an einem anderen Ylid-komplex des Silbers beobachtet worden sind [2], ist eine Spin-spin-wechselwirkung $^{13}\text{C}-^{107,109}\text{Ag}$ u.W. bisher noch nicht aufge-

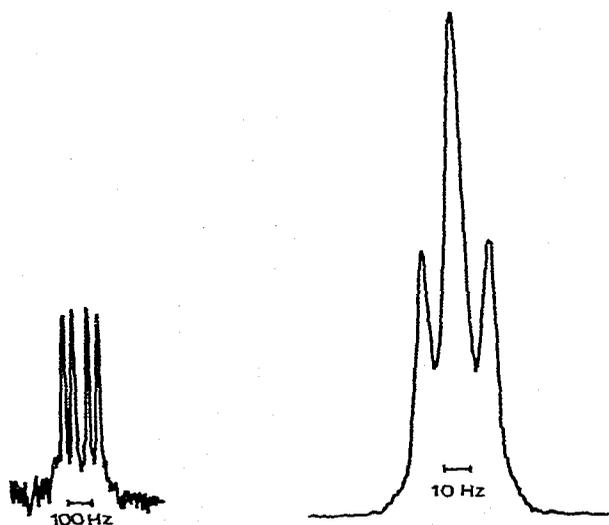


Fig. 1. Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{AgCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ in CD_2Cl_2 bei -60°C (^1H -entkoppelt).

Fig. 2. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{AgCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 bei -60°C .

funden worden. Der jetzt gemessene Wert ist als Test für einschlägige Vorhersagen von Mann geeignet, die auf semiempirische Berechnungen zurückgehen [17]. Die auf die einzelnen Isotope ^{107}Ag und ^{109}Ag zurückgehenden Komponenten sind im Spektrum nicht auflösbar, da sie sich nur geringfügig unterscheiden und da die Linien durch weitere Aufspaltungen aus dem PCAgCP -System verbreitert werden (Fig. 1 und 2).

Die gefundenen Kopplungsvorgänge HCag , PCag und Cag unterstreichen die Vorstellung von einer starken kovalenten σ -Bindung der Ylide an das Metallzentrum in Ylidkomplexen.

Lösungen der Verbindungen Ib, Ic und IIb, IIc in CH_2Cl_2 ergaben auch bei -60°C nur die Signale der Phosphonium-halogenide, für Ib z.B. des $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_2\text{H}_5]\text{Cl}$. Es tritt also schon bei tiefen Temperaturen an der $\text{C}-\text{Cu}$ bzw. der $\text{C}-\text{Ag}$ -Bindung eine Reaktion ein, wie sie für nicht stabilisierte kupfer- und silberorganische Verbindungen und Halogenalkyle typisch ist [15,16].

Experimentelles

Ausgangsmaterialien

Aus Triphenylphosphin und Methylbromid wurde nach Wittig und Schöllkopf Triphenylmethylphosphoniumbromid hergestellt [18] und mit Natriumamid in Tetrahydrofuran in das Ylid übergeführt [5]. Letzteres wurde aus THF und n-Pentan kristallisiert. Analog wurde aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und NaNH_2 das $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCHCH}_3$ hergestellt und aus Benzol und n-Pentan kristallisiert.

Triphenylisobutylidenphosphoran

38.0 g eines aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ unter Rückfluss in Benzol hergestellten $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}$ (95.1 mmol) wurden in 100 ml THF suspendiert und mit 4.5 g NaNH_2 versetzt (11.6 mmol). Nach 30 stündigem Rühren bei 25°C wird unter Stickstoff filtriert, das Filtrat am Vakuum eingengt und das gelbrote Produkt aus THF/Pentan kristallisiert. Ausb. 26.8 g (88.5%), Schmp. $90-92^\circ\text{C}$. Anal. Gef.: C, 82.66; H, 7.35. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{P}$ (318.41) ber.: C, 82.98; H, 7.28%.

$^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , TMS int.): $\delta(\text{P}=\text{CH})$ 1.04 ppm, dd, 1H; $J(\text{HCP})$ 17.2 Hz; $J(\text{HCCH})$ 9.3 (durch ^{31}P -Entkopplung gesichert). $\delta(\text{C}-\text{CH}_2)$ 2.45, dsep, 1H. $\delta(\text{CH}_3)$ 1.37, d, 6H; $J(\text{HCCH}_6)$ 6.6 $\delta(\text{C}_6\text{H}_3)$ (m, p) 7.15, m, 3H. $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ (o) 7.8, m, 2H.

Ylid-komplexe

Für die Komplexe wurde frisch gefälltes und getrocknetes Silberchlorid eingesetzt, das vor direkter Lichteinwirkung geschützt wurde. Das Kupfer(I)-chlorid musste frei von oxydiertem Material sein, das sich durch einen leichten Grünstich zu erkennen gibt.

Zur Synthese der Verbindungen wurde in braun getönten Gefäßen und unter trockenem Stickstoff gearbeitet.

Tab. 1 gibt die Ansätze, Ausbeuten, Analysen und Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Verbindungen. Im einzelnen gelten folgende Bemerkungen (THF wurde entsprechend absolutiert):

Ia-Ic: Die Reaktion wird in 40 ml THF bei 25°C durchgeführt und nach

TABELLE 1

ANSÄTZE UND AUSBEUTEN DER SYNTHESSEN UND ANALYSEN DER PRODUKTE

Nr.	M	MCl (g (mmol))	(C ₆ H ₅) ₃ PCHR	R		Ausb. (g (%))	Schmp. (°C)	Formel (Molmasse)	Analyse Gef. (Ber.) (%)	
					g (mmol)				C	H
Ia	Cu	0,495 (5,00)	H	3,22 (11,6)	3,00 (92)	199-201	C ₃₈ H ₃₀ ClCuP ₂ (651,62)	68,84 (70,03)	5,28 (5,26)	
Ib	Cu	0,490 (4,95)	CH ₃	3,02 (10,3)	2,20 (66)	218-222	C ₄₀ H ₃₈ ClCuP ₂ (679,68)	71,52 (70,68)	6,05 (5,64)	
Ic	Cu	0,250 (2,53)	l-C ₃ H ₇	1,96 (6,15)	0,94 (51)	137-140	C ₄₄ H ₄₆ ClCuP ₂ (735,78)	71,45 (71,82)	6,25 (6,30)	
IIa	Ag	0,140 (0,97)	H	0,66 (2,38)	0,56 (82)	192-194	C ₃₈ H ₃₄ AgClP ₂ (695,94)	65,08 (65,57)	4,91 (4,92)	
IIb	Ag	0,190 (1,33)	CH ₃	0,83 (2,86)	0,68 (71)	118-120	C ₄₀ H ₃₈ AgClP ₂ (724,00)	66,21 (66,35)	5,55 (5,29)	
IIc	Ag	0,287 (2,00)	l-C ₃ H ₇	1,76 (5,53)	1,22 (78)	124-126	C ₄₄ H ₄₆ AgClP ₂ (780,14)	68,76 (67,74)	6,29 (5,94)	

6-8 Tagen aufgearbeitet; hellgelbes Pulver, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich.

Ila: Die Reaktionskomponenten werden in 40 ml THF unter Rühren 2 Std. auf 50°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit THF gewaschen und i. Vak. getrocknet. Bei der Filtration muss zur Bindung der die weitere Zersetzung katalysierenden Silberkeime etwas Aluminiumfolie zugesetzt werden; farbloses Pulver.

Iib, Iic: Wegen der höheren Zersetzlichkeit werden diese Umsetzungen bei ca. -16°C (9 Std., Iib) bzw. ca. -30°C (18 Std., Iic) durchgeführt und auch unter Kühlung auf -35°C über Aluminiumfolie filtriert. Erst nach dem Waschen mit auf -40°C vorgekühltem THF wird aufgewärmt und i. Vak. getrocknet; farblose, bis hellgelbe, luft-, licht- und feuchtigkeitsempfindliche Materialien. Die Lichtempfindlichkeit der Festkörper ist höher als die der Lösung.

NMR-Spektren. Ia: ¹H-NMR (in CH₂Cl₂ bei -40°C, TMS int.): δ(CH₂) 1.15 ppm, d, 2H; J(HCP) 14.2 Hz. δ(C₆H₅) 7.35-7.95, m, 15H.

Ila. ¹H-NMR (in CH₂Cl₂ bei -60°C, TMS int.): δ(CH₂) 1.20, 2H, virtuelles Triplett, XA₂YA₂X'; J(HCP) ≈ J(HCAG) 12, (Fig. 2). δ(C₆H₅) 7.35-8.00, m, 15H. ¹³C-NMR (in CD₂Cl₂ bei -60°C, gegen CD₂Cl₂ int. und umgerechnet auf TMS: Δδ 53.6 ppm): δ(CH₂) 4.4, dd, J(CP) 37.8; J(CAG) 96.5 (Fig. 1); δ(C₆H₅) 129, m. ³¹P-NMR (in CD₂Cl₂ bei -55°C, H₃PO₄ ext.): δ(P) 31.7, d; J(PCAg) 9.1.

Dank

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und, durch Chemikalienspenden, von den Firmen Bayer AG, Leverkusen, und Hoechst AG, Werk Knapsack. Für die aufwendigeren NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. H.F. Köhler, für die Verbrennungsanalysen den Herren M. Barth und K. Wagner.

Literatur

- 1 H. Schmidbaur, *Accounts Chem. Res.*, 8 (1975) 62.
- 2 H. Schmidbaur, J. Adlkofer und M. Heimann, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3697. H. Schmidbaur, J. Adlkofer und W. Buchner, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 415.
- 3 H. Schmidbaur und R. Franke, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 416; *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1321; *Inorg. Chim. Acta*, 13 (1975) 79.
- 4 H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Vornberger, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1084.
- 5 R. Köster, M.A. Grassberger und D. Simic, *Liebigs Ann. Chem.*, 739 (1970) 211, dort weitere Literatur.
- 6 H. Bock und H. tom Dieck, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 739.
- 7 H. Schmidbauer, W. Buchner und D. Scheutzw, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1251.
- 8 K. Hildenbrand und H. Dreeskamp, *Z. Naturforsch. B*, 28 (1973) 226.
- 9 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 604.
- 10 G.A. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7736.
- 11 D.J. Brauer, C. Krüger, P.J. Roberts und Y.H. Tsay, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3706, dort frühere Literatur.
- 12 K. Heidenreich, A. Molbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E.G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stammle, *Isr. J. Chem.*, 10 (1972) 293.
- 13 K. Zinkgräf, *Diss. Univ. Heidelberg*, 1968.
- 14 G. Nardin, L. Randaccio und E. Zangrando, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) C23.
- 15 A.E. Jukes, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 215.
- 16 C.D. Beverwijk, G.J.M. van der Kerk, A.J. Leusink und J.G. Noltes, *Organometal. Chem. Rev. A5* (1970) 215.
- 17 B.F. Mann, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 135.
- 18 G. Wittig und U. Schöllkopf, *Chem. Ber.*, 87 (1954) 1318.