

*Journal of Organometallic Chemistry*, 99 (1975) 305–308  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ZUR UMSETZUNG VON *trans*-BROMOTETRACARBONYLTOLYLCARBIN- CHROM MIT TRIMETHYLPHOSPHIN

FRI TZ ROLAND KREISSL

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, 8 München 2,  
 Arcisstrasse 21 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. Mai 1975)

### Summary

Trimethylphosphine reacts with *trans*-bromotetracarbonyltolylcarbyne-chromium by addition of the alkylphosphine to the carbyne carbon atom. The structure of the new complex is discussed on the basis of spectroscopic data.

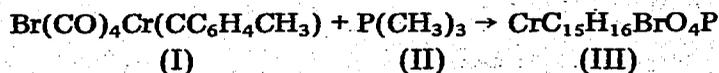
### Zusammenfassung

Trimethylphosphin reagiert mit *trans*-Bromotetracarbonyltolylcarbinchrom unter Addition des Phosphins an den Carbinkohlenstoff. Die Struktur des neuen Komplexes wird anhand spektroskopischer Daten diskutiert.

Sekundäre und tertiäre Alkylphosphine, sowie bicyclische Alkylamine reagieren mit Alkoxy-, Mercapto- und Selenocarbenkomplexen des Chroms bzw. Wolframs zu Phosphor- und Stickstoffylidkomplexen [1-3]. Rein qualitativ zeigt sich hierbei ein Zusammenhang zwischen der Stabilität der Ylidkomplexe einerseits und der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms im Ausgangscarbenkomplex andererseits [4]. Auch in einigen Carbinkomplexen des Chroms weist der Carbinkohlenstoff eine dem komplex gebundenen Carbenkohlenstoff vergleichbare  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung auf. Ausgangspunkt der Untersuchung war die Frage nach dem Reaktionsverhalten von *trans*-Bromotetracarbonyltolylcarbinchrom mit Trimethylphosphin.

### Präparative Ergebnisse

*trans*-Bromotetracarbonyltolylcarbinchrom reagiert mit Trimethylphosphin bei tiefen Temperaturen zu einem einfachen 1/1-Carbinkomplex-Phosphin-Addukt.



In gleicher Weise setzen sich u.a. auch *trans*-Bromotetracarbonylmethylcarbinchrom und *trans*-Bromotetracarbonylphenylcarbinchrom mit Trimethylphosphin um [5].

Das Addukt III stellt einen weinroten, diamagnetischen Feststoff dar, der sich in Methylenchlorid schlecht, in Äther oder Hexan nicht löst. Der Komplex III weist eine ausgesprochene Thermolabilität auf, die Aufnahmen eines IR- und eines Massenspektrums bis jetzt verhinderte. In Methylenchlorid wird für III bei  $-50^{\circ}\text{C}$  keine Leitfähigkeit gefunden\*, das Vorliegen einer ionischen Verbindung dürfte somit auszuschliessen sein.

### Spektroskopische Untersuchungen

Hinweise für die Struktur von III erhält man aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (s. Tabelle 1).

Neben dem Auftreten eines weiteren  $^{13}\text{C}$ -Signals bei III, entsprechend dem addierten Trimethylphosphin, sind vor allem die durch Wechselwirkung mit dem Phosphoratom verursachten Aufspaltungen der einzelnen Resonanzen von Bedeutung. Das Signal des ehemaligen Carbinkohlenstoffs erfährt eine leichte Verschiebung nach höheren Feldstärken, es wird zusätzlich in ein Dublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante ist mit 4.9 Hz relativ klein; vergleichbare Werte zeigen sich auch bei Wolframylikomplexen [6]. Das Auftreten nur eines Signals für die vier CO-Liganden, deren Kohlenstoffatome im Vergleich zu I leicht entschirmt werden, beweist eine weiterhin vorhandene Gleichwertigkeit und symmetrische Anordnung dieser Carbonylliganden am Zentralmetall. Sie befinden sich wie in I in *cis*-Stellung zu den restlichen beiden Liganden am Chrom, nämlich zum Bromo- und zum neuen organischen Liganden.

Die Kohlenstoffatome C(1), C(2) und C(6) des Aromaten werden durch Wechselwirkung mit dem Phosphor ebenfalls in Dubletts aufgespalten. Die Lage des Signals der Methyl(Tolyl)gruppe ändert sich nur unbedeutend. Eine sehr wichtige Information liefern die Daten der P-Methylgruppen. Chemische Ver-

TABELLE 1

$^{13}\text{C}$ -NMR-VERSCHIEBUNGEN VON  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$  UND  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{P}(\text{CH}_3)_3]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in ppm relat.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

	Cr—C	CO	$\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	$\text{PCH}_3$
I	319.12	207.68	144.56 144.24 131.40 129.46	22.55	
III	311.14 (4.9) <sup>a</sup>	218.68 (4.9) <sup>c</sup>	162.63 (12.2) <sup>b</sup> 135.39 128.60 118.29 (7.3) <sup>c</sup>	20.93	12.08 (53.7) <sup>a</sup>

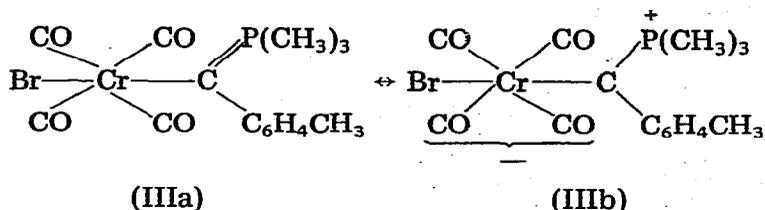
<sup>a</sup> $1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$  (Hz). <sup>b</sup> $2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$  (Hz). <sup>c</sup> $3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$  (Hz).

\* Für die Messung danke ich Herrn Dipl. Chem. E.W. Meineke.

schiebung und vor allem Grösse der  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante mit 53.7 Hz beweisen eindeutig eine Vierbindigkeit und eine positive Aufladung des Phosphors im Addukt III [7].

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterstreicht die bereits aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gewonnenen Aussagen. So findet man in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ein Multiplett bei 6.9 ppm mit der relativen Intensität 4, entsprechend vier aromatischen Protonen, weiterhin ein Dublett ( $J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 2.5 \text{ Hz}$ ) bei 2.32 ppm mit der relativen Intensität 3 für die *p*-Methylgruppe und schliesslich ein zweites Dublett mit der relativen Intensität 9 bei 1.72 ppm für die drei P-Methylgruppen. Die beiden letzten Signale werden durch Wechselwirkung mit dem Phosphoratom aufgespalten. Gegenüber reinem Trimethylphosphin erscheinen die P-Methylgruppen bei weit niedrigeren Feldstärken. Die chemische Verschiebung und die von 2.7 auf 12 Hz vergrösserte  $^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante deuten wiederum auf einen vierbindigen Phosphor mit positiver Aufladung hin [8,9].

Die spektroskopischen Daten und das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung legen für das Additionsprodukt III folgenden Strukturvorschlag nahe:



Die Grenzform IIIa lässt sich als Phosphorylid betrachten, bei dem ein Substituent am Methylenkohlenstoffatom durch den *trans*-Bromotetracarbonylchrom-Rest ersetzt ist. Die Form IIIb erlaubt sicherlich nicht die Auffassung als klassischer Carbenkomplex, wie er durch Methoxyphenylcarbenpentacarbonylchrom vertreten ist [10]. Bei diesem sind an das Carbenkohlenstoffatom zwei neutrale Substituenten gebunden, bei denen es zur Ausbildung stabilisierender  $p_\pi-p_\pi$ -Bindungsanteile kommt. Beim Addukt III mit Phosphor als Heteroatom dürfte eine auf das koordinierte C-Atom Ladung übertragende  $\pi$ -Bindung zwischen dem Phosphor- und dem Kohlenstoffatom weniger wahrscheinlich sein.

### Präparative Vorschrift

**NMR-Spektren:** Die Aufnahmen der  $^1\text{H}$ -NMR- und der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgten an einem JEOL C-60 HL bzw. an einem Bruker HX 90.

### Darstellung der Verbindung

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, Tetraphosphordekaoxid) und  $\text{N}_2$ -gesättigt.

**$\alpha$ -*trans*-Bromotetracarbonylchrom-*p*-methylbenzyliden-trimethylphosphoran (III):** Zu einer Lösung von 1.04 g (3 mmol) *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$  (I) [11] in 20 ml Methylenechlorid werden bei  $-50^\circ\text{C}$  0.5 g (6 mmol) Trimethylphosphin (II) [12] gegeben. Anschliessend rührt man noch 5 h, wobei rasch ein Farbumschlag nach weinrot erfolgt und langsam das Addukt III ausfällt. Durch

Zugabe von 50 bis 100 ml Pentan wird vollständige Fällung erzielt. Zur Reinigung wird der Komplex III mehrmals mit Pentan ausgewaschen und dann 24 h im Hochvakuum bei  $-50^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Weinrotes Pulver; Ausbeute  $\sim 90\%$  bez. auf *trans*-Bromotetracarbonyltolylcarbinchrom. (Gef.: C, 42.77; H, 3.97; Cr, 12.14.  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{BrO}_4\text{PCr}$  ber.: C, 42.58; H, 3.81; Cr, 12.29; Mol.-Gew. 423.2.)

### Dank

Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. E.O. Fischer sei für die Bereitstellung wertvoller Institutsmittel, Herrn M. Barth für die Durchführung der Analysen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn—Bad Godesberg für die Bereitstellung des Kernresonanzgerätes herzlich gedankt.

### Literatur

- 1 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber., 106(1973) 1262.
- 2 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und J. Müller, Chem. Ber., 106 (1973) 3910.
- 3 F.R. Kreissl und E.O. Fischer, Chem. Ber., 107 (1974) 183.
- 4 F.R. Kreissl, Vortrag T.U. München, 1973.
- 5 F.R. Kreissl und G. Kreis, unveröffentl. Ergebnisse.
- 6 F.R. Kreissl und W. Held, J. Organometal. Chem., 86 (1975) C10.
- 7 F.J. Weigert und J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 4940.
- 8 C.E. Griffin und M. Gordon, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 414.
- 9 H. Dreeskamp, H. Elser und C. Schumann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70 (1966) 751.
- 10 E.O. Fischer, B. Heckl, K.H. Dötz und J. Müller, J. Organometal. Chem., 16 (1969) P29.
- 11 F.R. Kreissl und E.O. Fischer, unveröffentl. Ergebnisse.
- 12 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg. Metal. Org. Chem., 4 (1974) 149.