

*Journal of Organometallic Chemistry*, 97 (1975) 479–486  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

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

### II\*. 1/1-KOMPLEXE

YOSHIHISA YAMAMOTO und HUBERT SCHMIDBAUR\*

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

(Eingegangen den 2. April 1975)

### Summary

Stable 1/1 complexes have been obtained from the ylides methylene, ethylidene and isobutylidene triphenylphosphorane with CuCl, and from  $(C_6H_5)_3P=CH_2$  and AgCl. In these organometallic compounds of copper and silver the ylides are attached to the metal through the carbanionic donor atom. A cubane-type structure is proposed for the oligomers of the general formula  $[(C_6H_5)_3PCHR \cdot MCl]_n$  ( $M = Cu, Ag$ ;  $R = H, CH_3, CH(CH_3)_2$ ).

### Zusammenfassung

Aus den Yliden Methylen-, Äthyliden- und Isobutyliden-triphenylphosphoran und CuCl sowie aus  $(C_6H_5)_3P=CH_2$  und AgCl wurden stabile 1/1 Komplexe erhalten. In diesen metallorganischen Verbindungen des Kupfers und Silbers sind die Ylide über das carbanionische Donoratom an das Metall gebunden. Für die Oligomeren der allgemeinen Formel  $[(C_6H_5)_3PCHR \cdot MCl]_n$  ( $M = Cu, Ag$ ;  $R = H, CH_3, CH(CH_3)_2$ ) wird eine cuban-artige Struktur vorgeschlagen.

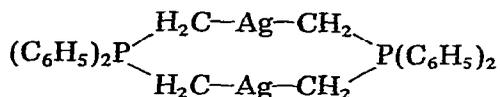
### Einleitung

In der vorausgegangenen Arbeit [1] wurde gezeigt, dass Phosphor-ylide  $R_3P=CHR'$  mit CuCl und mit AgCl stabile 2/1 Komplexe bilden, denen eine symmetrische salzartige Struktur zukommt. Repräsentatives Beispiel ist ein Bis-

\* Teil I: Ref. 1.

triphenylphosphoniummethyld-silber(I)chlorid der Formel  $[(C_6H_5)_3P-CH_2-Ag-CH_2-P(C_6H_5)_3]Cl$ .

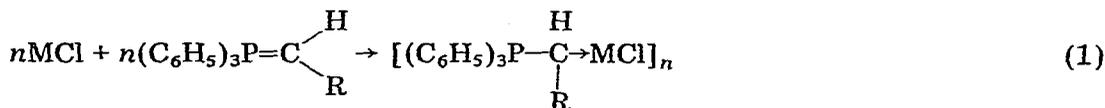
Analoge Verbindungen der Münzmetalle Cu, Ag, Au mit einfachen, teilweise aliphatisch substituierten Yliden des Phosphors und Arsens waren schon früher Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gewesen, doch liessen sich in diesen Fällen oft nur cyclische Umylidierungsprodukte fassen [2-5], z.B.:



Im Verlauf dieser Studien wurde beobachtet, dass die Halogenide CuCl und AgCl mit Yliden auch 1/1 Komplexe auszubilden vermögen. Dies kommt insofern nicht überraschend, als mit Triorganophosphinen und anderen einzähnigen Donatoren ebenfalls eine breite Palette von Komplexen erhältlich ist, deren Metall/Ligandverhältnis in weiten Grenzen variierbar ist [6]. Diese Verbindungen finden in der jüngsten Zeit verstärktes Interesse, da sie eine Reihe neuartiger Strukturtypen aufweisen, unter denen bei den 1/1 Komplexen die Kuban- und Treppenstruktur am häufigsten vertreten sind [7]. Bei analogen Ylid-Komplexen sollten an entsprechenden Strukturelementen die Ylide über Metall-Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindungen angefügt sein [8].

### Synthese und Eigenschaften

Bei den Syntheseversuchen für 1/1-Komplexe wurden wie in Teil I [1] die drei Ylide  $(C_6H_5)_3P=CH_2$ ,  $(C_6H_5)_3P=CHCH_3$  und  $(C_6H_5)_3P=CH-CH(CH_3)_2$  verwendet und mit CuCl und AgCl zur Umsetzung gebracht. Das Reaktionsverhalten war dabei sehr unterschiedlich. Während nämlich mit CuCl in allen drei Fällen die gesuchten Produkte in guten Ausbeuten erhalten werden konnten, gelang mit AgCl nur noch die Darstellung der 1/1-Verbindung mit  $(C_6H_5)_3P=CH_2$ . Mit dem Äthylidenhomologen entstanden dagegen nur noch geringe Mengen des bekannten [1] 2/1-Komplexes.



	Ia	Ib	Ic	IIa
M	Cu	Cu	Cu	Ag
R	H	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H

Alle Experimente zur Darstellung von 3/1- oder 4/1-Komplexen durch Einsatz grösserer Mengen an Ylid führten nicht über die Stufe der 2/1-Komplexe hinaus. Überschüssiges Ylid wurde nicht addiert und führte auch nicht zur Umylidierung durch Protonenabstraktion. Auch ein Ansatz von  $(C_6H_5)_3P=CHCH_3$  und CuCl im Molverhältnis 3/2 ergab keine neuen Produkte, sondern lediglich ein Gemisch von 1/1- und 2/1-Komplexen.

Die Verbindungen Ia-c und IIa stellen farblose bis schwach gelbe Substanzen dar, die gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlich sind. Die thermische Beständigkeit ist dagegen beträchtlich und die Zersetzungstemperaturen liegen über ca. 150°C. Die Komplexe sind in Kohlenwasserstoffen und Äthern nicht, in THF nur wenig löslich. Mit Methylenchlorid tritt bei Raumtemperatur Zersetzung ein, bei -60°C werden jedoch mit Ia und IIa stabile Lösungen erhalten. Keine der Substanzen ist ausreichend flüchtig, so dass in den Massenspektren nur Zersetzungsprodukte gefunden werden. Diese Tatsache und die Unlöslichkeit in den gängigen Solventien machten Molmassenbestimmungen und damit eine Festlegung des Oligomerisationsgrades  $n$  in Gl. 1 unmöglich. Für Aussagen über die Struktur ist man daher auf die spektroskopischen Daten beschränkt. Makrokristalline Materialien konnten nicht erhalten werden.

### Spektren und Struktur

Die Infrarot-spektren der Verbindungen sind wegen der komplexen Struktur der Liganden sehr bandenreich. Sie unterscheiden sich jedoch von denen der freien Liganden und der 2/1-Komplexe [1] durch das zusätzliche Auftreten einer Bande im langwelligen Bereich, die zweifellos der CuCl- bzw. AgCl-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Schon der Bereich der M-C-Schwingungen ist dagegen weit weniger leicht zuzuordnen, da Banden aus der  $(C_6H_5)_3P$ -Gruppe überlagert werden.

Die NMR-Spektren ergaben wertvolle zusätzliche Informationen, da ausser  $^1H$  auch die Kerne  $^{13}C$  und  $^{31}P$  beobachtbar waren. Tabelle 1 fasst die Ergebnisse für Ia und IIa zusammen (Ib, c waren im Gegensatz zu diesen beiden Substanzen auch bei -60°C in  $CH_2Cl_2$  nicht ohne Zersetzung löslich).

Die Spektren von Ia zeigen für die  $CH_2$ -Gruppen sowohl in der  $^1H$ - als auch in der  $^{13}C$ -Resonanz ( $\{^1H\}$ ) nur je ein Dublettsignal, was die Strukturäquivalenz aller in einem Oligomeren enthaltenen Ylide direkt nachweist. Für IIa sind diese

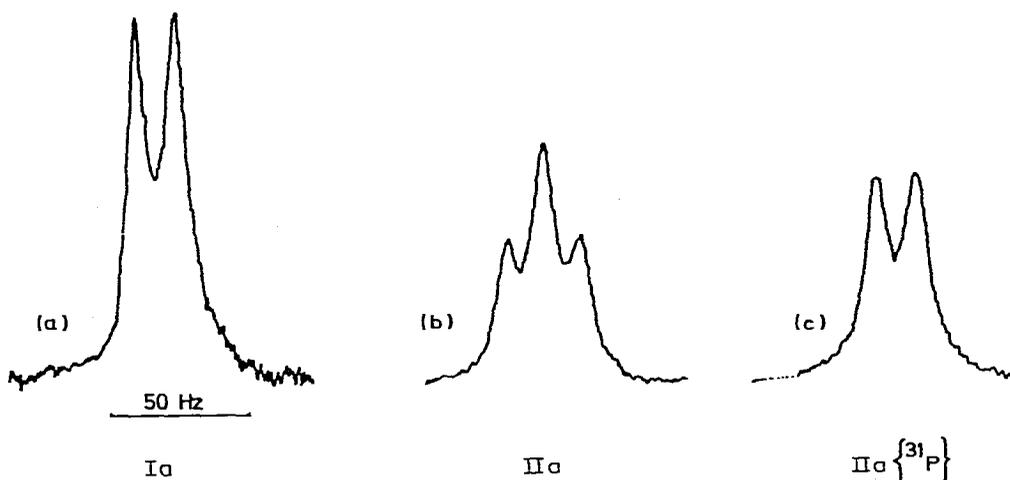


Fig. 1.  $^1H$  NMR-Spektren der Komplexe Ia und IIa in  $CH_2Cl_2$  bei -60°C. (a) Ia; (b) IIa; (c) IIa bei  $^{31}P$ -Entkopplung.

TABELLE 1

## NMR-DATEN DER KOMPLEXE Ia UND IIa

Standard TMS;  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz (Ref. [1]).

Kern	Nr.	Temp. (°C)	$\delta$ (P-CH <sub>2</sub> )	J(HCP) (J(HCAG))	J(CP) (J(CAG)) [J(PAG)]	$\delta$ (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) (J(PC))	Fig.	<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}			
								C <sub>1</sub>	o	m	p
<sup>1</sup> H	Ia	-60	1.28, d, 2H <sup>c</sup>	13.5	—	7.2-8.1, m, 16H	1a				
	IIa	-60	1.42, dd, 2H <sup>b</sup>	13.2 (14.4)	—	7.2-8.1, m, 16H	1b, c				
<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}	Ia	-30	-5.10, d	—	36.6	124.7 <sup>e</sup>	132.1 (9.8)	128.9 (12.2)	132.6 (klein)	2a	
	IIa	-60	-5.90, dd <sup>c</sup>	—	41.5 (139.2)	124.7 <sup>f</sup>	132.0 (9.7)	128.7 (12.2)	132.3 (klein)	2b, c	
	L <sup>d</sup>	30	-4.1, d	7.5	100	132.3 (83.6)	133.1 (9.8)	128.6 (11.6)	131.3 (2.4)		
<sup>31</sup> P { <sup>1</sup> H}	IIa	-60	30.9, d	—	[10.3]						

<sup>a</sup> Breit, <sup>b</sup> Breit; [<sup>31</sup>P]; d, Breit, <sup>c</sup> Feinstruktur, <sup>d</sup> L = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> [8,12], <sup>e</sup> Hochfeld-teil des Dubletts (PC); Tieffeld-teil verdeckt, <sup>f</sup> Wie <sup>e</sup>, aber durch Silberkopp- lung verdoppelt.

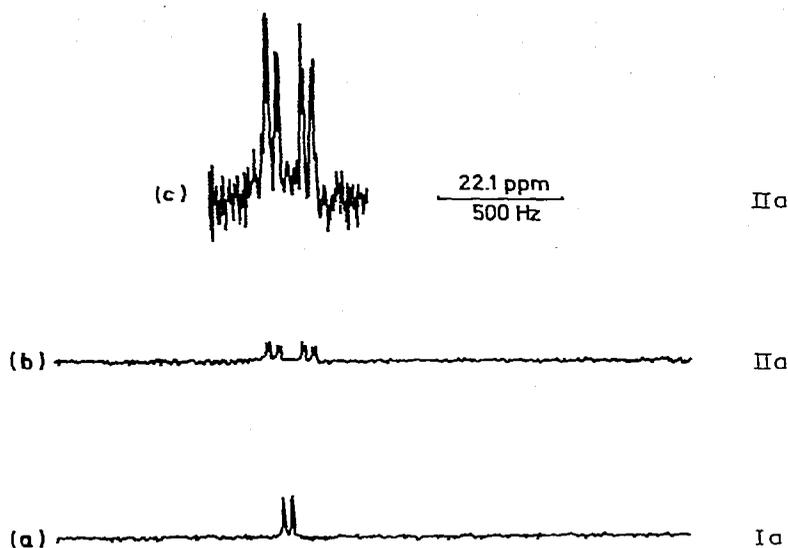
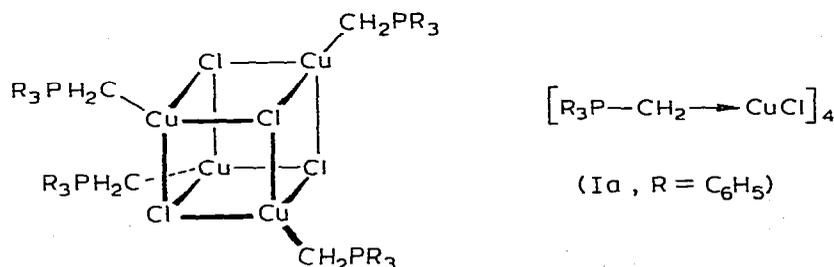


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren der Komplexe Ia und IIa in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30$  bzw.  $-60^\circ\text{C}$ . (a) Ia; (b) und (c) IIa bei verschiedener Amplitude.

Spektren durch die hinzukommende Kopplung zu den Silberisotopen nochmals verdoppelt [1-3,5], Fig. 1a-c und 2a,b. Bei dieser Verbindung ist deshalb auch die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz verdoppelt. Dieses Signal bestätigt ebenfalls die Strukturäquivalenz der Ylide. Die chemischen Verschiebungen  $\delta(\text{H})$ ,  $\delta(\text{C})$  und  $\delta(\text{P})$  sind durchwegs charakteristisch für komplexgebundenes  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ , so dass das ylidische Carbanion eindeutig als Donorzentrum ausgewiesen ist. Gleiches gilt für die Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$  und  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$  [2,3,9]. Den besten Beweis für die direkte Bindungsbeziehung zwischen dem ylidischen C-Atom und dem Metall liefert (für IIa) die Kopplung zu den Metallkernen.

Als mögliche Strukturen für Ia-c und IIa kommen somit nur solche in Frage, in denen die Ylide gleichartig und an je ein Metall gebunden sind. Da die gute Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  einen polymeren Bau ( $n = \infty$ ) unwahrscheinlich macht und das für andere Liganden vorliegende Material eine dimere oder trimere Struktur nicht erwarten lässt [7], wird als plausibelste Form ein Tetrameres mit Kubanstruktur vorgeschlagen:



Diese Struktur ist für zahlreiche Komplexe des Typs  $\text{L}\cdot\text{CuX}$  röntgenographisch gesichert [10,11].

TABELLE 2  
ANSÄTZE UND AUSBEUTEN DER SYNTHESSEN SOWIE ANALYSEN UND IR-BANDEN DER PRODUKTE

Nr.	M	MCl g (mmol)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PCHR		Ausb. g (%)	Schmp. (°C) (Zers. temp.)	Formel (Molmasse)	%C Ber. (Gef.)	%H Ber. (Gef.)	IR <sup>a</sup> ν(MCl) (cm <sup>-1</sup> )
			R	g (mmol)						
Ia	Cu	0,20 (2,02)	H	0,58 (2,10)	0,37 (48,8)	(>175°)	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClCuP (375,31)	60,80 (59,83)	4,57 (4,56)	354
Ib	Cu	0,65 (6,56)	CH <sub>3</sub>	2,03 (6,98)	1,6 (62,7)	(>145°C)	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> ClCuP (389,34)	61,70 (61,63)	4,92 (5,02)	360
Ic	Cu	0,32 (3,24)	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,10 (3,45)	0,77 (57,0)	164-167	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClCuP (417,40)	63,31 (62,87)	5,55 (5,63)	345
IIa	Ag	0,23 (1,61)	H	0,50 (1,81)	0,65 (76,4)	160-169	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> AgClP (419,66)	54,38 (54,74)	4,08 (4,22)	304
IIb	Ag	0,39 (2,74)	CH <sub>3</sub>	0,9 (3,1)	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> In Nujol.

Die in den  $^1\text{H}$ -Spektren zu beobachtenden Signalverbreiterungen und die im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum des IIa vorhandene Feinstruktur (Fig. 2c) können auf dieser Basis den weiterreichenden Kopplungen im Oligomeren zugeschrieben werden. Diesem Phänomen sind aber die Aufspaltungen durch die Unterschiede für die beiden Silberisotope und die Effekte aus einem langsamen Ligandenaustausch überlagert, so dass eine Unterscheidung sehr erschwert wird.

Die NMR-Daten der Tabelle 1 sind von den Werten der 2/1-Komplexe [1] ausnahmslos deutlich verschieden. Eine ionische Formulierung im Sinne von  $[\text{L}-\text{M}-\text{L}]^+[\text{X}-\text{M}-\text{X}]^-$  scheidet für den Lösungszustand damit aus.

Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Daten der Komplexe Ia und IIa mit denen des freien Liganden [9] lehrt, dass die Veränderungen in  $J(\text{PC})$  für Ia etwas grösser sind als für IIa, das Ylid also durch  $\text{Cu}^{\text{I}}$  stärker beeinflusst wird als durch  $\text{Ag}^{\text{I}}$ . Die Cu-Komplexe sind in der Tat auch etwas beständiger als die Ag-Komplexe (Tab. 2).

## Experimentelles

Die Darstellung der Vorstufen und die Verfahrensweise sind bei Ref. 1 beschrieben.

### Darstellung der Komplexe

Tabelle 2 gibt die Ansätze der Reaktionen wieder. In einzelnen gilt folgendes:

Zur Synthese von Ia, b werden die Reaktanden bei  $20^\circ\text{C}$  in 40 ml absolutem THF für 2 Std. verschlossen intensiv gerührt. Die gelbe Ylid-Farbe hellt sich auf. Nach Filtration und Zusatz von Äther kristallisiert das schwach gelbe Produkt aus, wird filtriert und i. Vak. getrocknet. Bei Ic wird nur 1 Std. gerührt und nach Filtration i. Vak. eingengt, bis das farblose Produkt ausfällt. (Bei Ätherzusatz trat Zersetzung ein.) Im Falle von IIa muss 2-3 Std. auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt werden, um die Reaktion zu beenden. Beim Einengen fällt ein farbloses Produkt aus. Bei den Versuchen zur Darstellung von IIb löste sich das eingesetzte  $\text{AgCl}$  nicht auf und bei der Aufarbeitung wurde nur der 2/1-Komplex erhalten [1] (IR).

## Dank

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und — durch Chemikalienspenden — von den Firmen Bayer AG, Leverkusen, und Höchst AG, Werk Knapsack.

Für die aufwendigeren NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. F.H. Köhler, für die Analysen den Herren M. Barth und K. Wagner.

## Literatur

- 1 Y. Yamamoto und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 133.
- 2 H. Schmidbaur, J. Adlkofer und W. Buchner, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 448; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 415.
- 3 H. Schmidbaur, J. Adlkofer und M. Heimann, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3697.
- 4 H. Schmidbaur und R. Franke, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 449; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 416; *Chem. Ber.*, 108 (1975) im Druck; *Inorg. Chim. Acta*, 13 (1975) 79 u. 84.
- 5 H. Schmidbaur und W. Richter, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1321.

- 6 H. Schmidbaur, J. Adlkofer und K. Schwirten, Chem. Ber., 105 (1972) 3382;  
H. Schmidbaur und R. Franke, Chem. Ber., 105 (1972) 2985.
- 7 A. Camus, G. Nardin und L. Randaccio, Inorg. Chim. Acta, 12 (1975) 23.
- 8 H. Schmidbaur, Accounts Chem. Res., 8 (1975) 62.
- 9 T.A. Albright, W.J. Freedman and E.E. Schweizer, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 940; bzw. K.A.O.  
Starzewski und M. Feigl, J. Organometal. Chem., 93 (1975) C20.
- 10 M.R. Churchill und K.L. Kalra, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 5772.
- 11 F.G. Mann, A.F. Wells und D. Purdie, J. Chem. Soc., (1936) 1503.
- 12 H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Vornberger, Chem. Ber., 105 (1972) 1084.