

Preliminary communication

Übergangsmetall–Carben-Komplexe

LVII★. Darstellung von Phosphoniumsalzen mit Hilfe von Chrom(0)–Carben-Komplexen

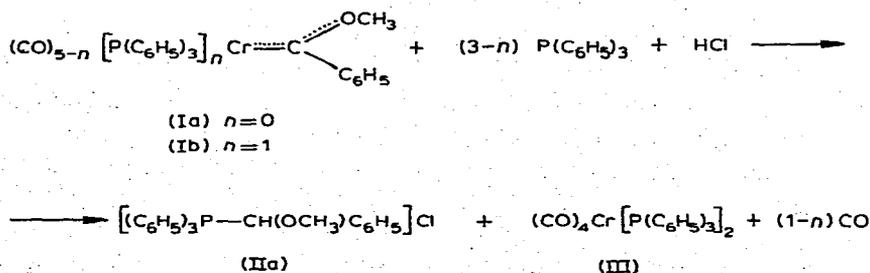
U SCHÜBERT und E.O. FISCHER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 6. Februar 1973)

Übergangsmetall–Carben-Komplexe der Zusammensetzung $M(\text{CO})_5 \text{C}(\text{OR})\text{R}'$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}, \text{R}' =$ organische Reste) reagieren mit nucleophilen Reagentien entweder unter Substitution der Alkoxygruppe oder unter Spaltung der Metall–Carben-Bindung nach primärer Addition an das Carben-Kohlenstoffatom². Verhindert man die Dimerisierung bzw. Isomerisierung des abgespaltenen Carben-Liganden, indem man einen geeigneten Reaktionspartner zur Verfügung stellt, so eröffnen sich interessante Zugänge zur präparativen organischen Chemie^{1–3}.

Im Rahmen dieser Untersuchungen fanden wir nun, dass bei der Reaktion von [Phenyl(methoxy)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)⁴ (Ia) bzw. *cis*-[Phenyl(methoxy)carben]-tetracarbonyl-triphenylphosphin-chrom(0)⁵ (Ib) mit überschüssigem Triphenylphosphin und Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung α -Methoxybenzyl-triphenylphosphoniumchlorid (IIa) neben Tetracarbonyl-bis(triphenylphosphin)chrom(0) (III) entsteht:



Während die Umsetzung von (Ia) bei Raumtemperatur in ca. 1 h abläuft, muss bei (Ib) die Lösung mehrere Stunden unter Rückfluss gehalten werden, um gute Ausbeuten an (IIa) zu erhalten. Da das Phosphoniumchlorid (IIa) nur sehr schlecht umkristallisierbar ist, wurde

★ LVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

es in das Phosphoniumhexafluorophosphat $[(C_6H_5)_3P-CH(OCH_3)C_6H_5]PF_6$ (Iib) überführt und dieses sowohl durch Elementaranalyse als auch durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem von authentischem (Iib) identifiziert.

Erste Hinweise zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus gaben folgende Beobachtungen:

(a) Setzt man (Ia) zunächst nur mit Chlorwasserstoff um und gibt erst dann Triphenylphosphin zum Reaktionsgemisch zu, wenn sich IR-spektroskopisch kein Carben-Komplex mehr feststellen lässt, so erhält man ebenfalls das Phosphoniumchlorid (in ca. 5% Ausbeute). Als Carbonylverbindung entsteht nur Chromhexacarbonyl. Bei (Ib) bringt diese Reaktionsführung keine wesentliche Änderung bezüglich Art und Ausbeute der Reaktionsprodukte, als bei gleichzeitiger Anwesenheit von Triphenylphosphin, es wurde lediglich weniger (III) isoliert.

(b) Bei der Umsetzung von (Ia) in Gegenwart von Triphenylphosphin sollte man statt Chromhexacarbonyl $(CO)_5Cr[P(C_6H_5)_3]$ erwarten, wenn der erste Reaktionsschritt ein Angriff des Chlorwasserstoffs auf das Carben-C-Atom wäre. Man findet jedoch fast ausschliesslich den Bis-Phosphin-Komplex (III). Um auszuschliessen, dass (III) aus dem Monophosphin-Komplex entsteht, setzten wir eine authentische Probe dieser Verbindung mit Triphenylphosphin den gleichen Reaktionsbedingungen aus und fanden dabei in der Tat kein (III).

(Ia) scheint also auch in Gegenwart von Chlorwasserstoff zunächst mit Triphenylphosphin zu (Ib) zu reagieren⁶, (Ib) dagegen mit Chlorwasserstoff. Ob dabei der freie Chloräther $C_6H_5CH(Cl)OCH_3$ entsteht oder eine metallorganische Zwischenstufe, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Auch die Frage, ob eine Umsetzung der kürzlich gefundenen Phosphorylid-Komplexe⁷ mit Chlorwasserstoff, die ebenfalls zu (IIa) führen könnte, als Nebenreaktion zu berücksichtigen ist, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Alle Lösungsmittel waren absolutiert und im N_2 -Strom destilliert.

1. Darstellung von authentischem $[(C_6H_5)_3P-CH(OCH_3)C_6H_5]PF_6$ (Iib).

0.42 g (1 mMol) $[(C_6H_5)_3P-CH(OCH_3)C_6H_5]Cl^B$ werden in wenig Methanol gelöst und mit einer konz. Lösung von 0.30 g (2 mMol) NH_4PF_6 versetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, zweimal mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet wird. Umkristallisieren aus Chloroform/Äther ergibt 0.44 g (Iib) (84% Ausb.) Schmp. 188–189° (Gef.: C, 59.07; H, 4.60; F, 21.10; P, 11.62. $C_{26}H_{24}F_6OP_2$ ber.: C, 59.10; H, 4.58; F, 21.57; P, 11.72%).

2. Reaktion von $(CO)_4[P(C_6H_5)_3]CrC(OCH_3)C_6H_5$ (Ib) mit Triphenylphosphin und Chlorwasserstoff. In eine Lösung von 1.10 g (2 mMol) $(CO)_4[P(C_6H_5)_3]CrC(OCH_3)C_6H_5$ (Ib)⁵ und 5.24 g (20 mMol) Triphenylphosphin in ca. 150 ml Äther wird ca. 15 sec lang ein mässiger Strom von trockenem HCl eingeleitet. Diese Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die rote Farbe des Carben-Komplexes nach ca. 30 min verschwunden ist und ein heller Niederschlag ausfällt. Nach Abziehen von Äther und HCl im Wasserstrahl-Vakuum

wird nochmals mit ca. 150 ml frischem Äther versetzt und weitere 2h gerührt. Der Niederschlag wird dann über eine G3-Fritte abfiltriert und solange mit Benzol gewaschen, bis das Lösungsmittel farblos abläuft. Aus dem benzolischen Filtrat lassen sich durch Einengen und Versetzen mit Hexan 0.88 g (64% Ausb.) (III) isolieren. (Gef.: C, 69.82; H, 4.55; Cr, 7.69; $C_{40}H_{30}O_4P_2Cr$ ber.: C, 69.76; H, 4.39; Cr, 7.55%). Das auf der Fritte verbleibende schwach lila gefärbte Pulver wird wie bei 1 behandelt. Ausbeute: 0.34 g (IIb) (32%), Schmp.: 189–192° (Gef.: C, 58.57; H, 4.57; F, 20.90; P, 11.30. $C_{26}H_{24}F_6OP_2$ ber.: C, 59.10; H, 4.58; F, 21.57; P, 11.72%).

3. *Reaktion von $(CO)_5CrC(OCH_3)C_6H_5$ (Ia) mit Triphenylphosphin und Chlorwasserstoff:* In eine Lösung von 0.62 g (2 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)C_6H_5$ (Ia) ⁴ und 5.24 g (20 mMol) Triphenylphosphin in ca. 150 ml Äther wird ca. 15 sec lang ein mässiger Strom von trockenem HCl eingeleitet. Diese Lösung wird über Nacht (ca. 15 h) unter Rückfluss gehalten, wobei die Lösung entfärbt wird und ein heller Niederschlag ausfällt. Aufarbeitung wie bei 2. Im ätherischen Filtrat lassen sich IR-spektroskopisch geringe Mengen $(CO)_5Cr[P(C_6H_5)_3]$ nachweisen. Ausbeuten: 0.90 g (65%) (III) (Gef.: C, 69.88; H, 4.53; Cr, 7.86. $C_{40}H_{30}O_4P_2Cr$ ber.: C, 69.76; H, 4.39; Cr, 7.55%); 0.28 g (26%) (IIb), Schmp. 189–192° (Gef.: C, 58.69; H, 4.66; F, 21.20; P, 11.30. $C_{26}H_{24}F_6OP_2$ ber.: C, 59.10; H, 4.58; F, 21.57; P, 11.72%).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin- u. Sodafabrik AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E.O. Fischer, K. Weiss und K. Burger, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, 24 (1970) 407; 30 (1972) 353; D.J. Cardin, B. Cetinkaya und M.F. Lappert, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 545; F.A. Cotton und C.M. Lukehart, *Progr. Inorg. Chem.*, 16 (1972) 487.
- 3 K.H. Dötz und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1356.
E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3966.
- 4 E.O. Fischer, B. Heckl, K.H. Dötz, J. Müller und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P29.
- 5 H. Werner und H. Rascher, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 181.
- 6 H. Werner und H. Rascher, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 1765.
- 7 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 8 U. Schubert und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.