

Journal of Organometallic Chemistry, 160 (1978) 35–40
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOSPHORYLID-KOMPLEXE VON σ -PHENYL- UND σ -PHENYLACETYLID-CHROM-VERBINDUNGEN *

E. KURRAS * und U. ROSENTHAL

*Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Zentralinstitut für Organische Chemie, Bereich
 Komplexkatalyse, Rostock (D.D.R.)*

(Eingegangen den 2. Juni 1978)

Summary

The monomer complex $(C_6H_5)Cr[CH_2P(CH_3)_3][(CH_2)_2P(CH_3)_2]_2$ (V) was isolated in low yield as an intermediate in the reaction of tetramethylphosphonium chloride and tris(lithium)hexa(phenyl)chromate(III) to tris[dimethylphosphonium bis(methylid)]chromium(III). The dimethylphosphonium bis(methylid) moiety acts as a chelating ligand.

The reaction of phenylacetylene with tris[dimethylphosphonium bis(methylid)]chromium(III) yields the onium-stabilized complex tris(phenylethynyl)tris(trimethylphosphonium methylid)chromium(III), $(C_6H_5C_2)_3Cr[CH_2P(CH_3)_3]_3$ (VI).

The compounds are extremely sensitive to air and moisture. All are thermally stable and decompose slowly above about 80°C.

Zusammenfassung

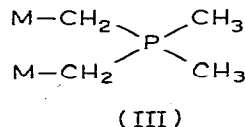
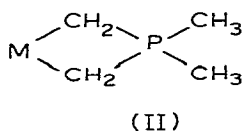
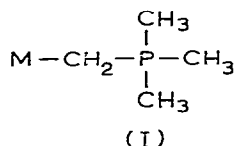
Als Zwischenprodukt der Umsetzung von Lithiumhexaphenylchromat(III) und Tetramethylphosphoniumchlorid, die zum Tris(dimethylphosphoniumbismethylid)chromat(III) führt, ist der Komplex $(C_6H_5)Cr[CH_2P(CH_3)_3][(CH_2)_2P(CH_3)_2]_2$ (V) in geringer Ausbeute isoliert worden. In dieser Verbindung ist die Dimethylphosphoniumbismethylid-Gruppe als Chelatligand koordiniert.

Die Umsetzung von Tris(dimethylphosphoniumbismethylid)chromat(III) mit Phenylacetylen führt zum onium-stabilisierten Tris(phenylacetylid)tris(trimethylphosphoniummethylid)chromat(III), $(C_6H_5C_2)_3Cr[CH_2P(CH_3)_3]_3$ (VI).

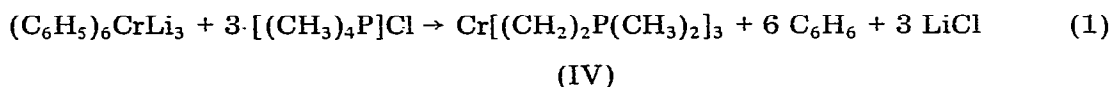
Die gegen Luft und Feuchtigkeit empfindlichen Verbindungen sind thermisch relativ stabil und zersetzen sich langsam erst oberhalb 80°C.

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

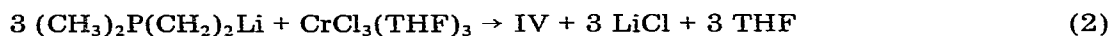
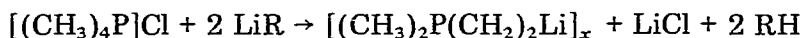
Das Phosphorylid Trimethyl(methylen)phosphoran kann als Ligand mit Übergangselementatomen einzähnig (I) und im deprotonierten Zustand zweizähnig entweder chelatisierend (II) oder brückenbildend (III) in Wechselwirkung treten [1].



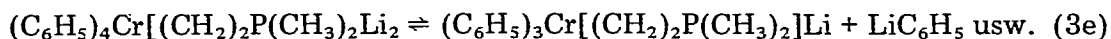
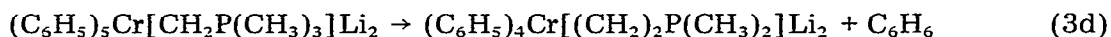
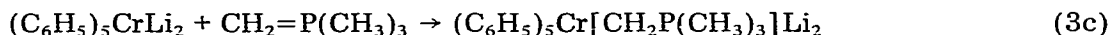
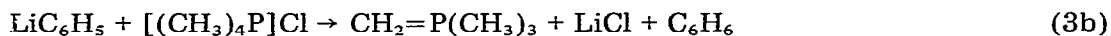
Als erstes Beispiel für einen Chelatkomplex II ist vor einigen Jahren das Tris(dimethylphosphoniumbismethylen)chromat(III) (IV) dargestellt worden [2]. Einmal bildet es sich in der Reaktion von Lithiumhexaphenylchromat(III) mit Tetramethylphosphoniumchlorid (Gl. 1).



Nach einer anderen Darstellungsweise wird das metallierte Phosphorylid mit Chrom(III)-chlorid umgesetzt (Gl. 2).



Für die Bildung des Chelatkomplexes IV nach Gl. 1 nehmen wir eine stufenweise Substitution des Lithiumphenyls durch das entstandene Ylid und dessen Metallierung durch carbanionische Phenylgruppen an, wobei die Teilreaktionen nach- oder nebeneinander ablaufen können (Gl. 3a–3e). Offensichtlich leitet die nachgewiesene Dissoziation von $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{CrLi}_3$ in Tetrahydrofuran (Gl. 3a) die Umsetzung ein.



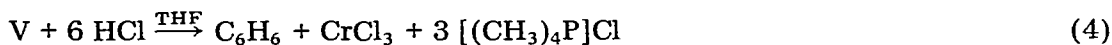
Dieses vorgeschlagene Reaktionsschema kann nunmehr durch die Isolierung eines Zwischenproduktes, und zwar des $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3][(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (V), gestützt werden.

Die Verbindung V kristallisiert in oxydations- und hydrolyseempfindlichen, roten Prismen, die sich sehr leicht in Tetrahydrofuran, Diethylether und Benzol, weniger in Cyclohexan und Hexan lösen. Sie wird beim Erhitzen im geschlossenen Rohr ab 82°C feucht und schmilzt im Bereich $97\text{--}105^\circ\text{C}$.

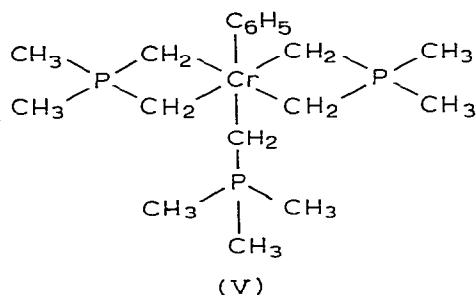
Im Massenspektrum ist der Molekülpeak nicht zu erkennen. Dagegen können Signale mit hoher Intensität von C_6H_6 und CrL_3 ($\text{L} = (\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$) festgestellt werden. Offenbar lässt sich die Verbindung nicht unzersetzt verdampfen und wird zu den erwähnten flüchtigen Folgeprodukten umgesetzt. Ausserdem

können die Fragmente Cr_2L_3 , CrL_2 , CrL und L beobachtet werden.

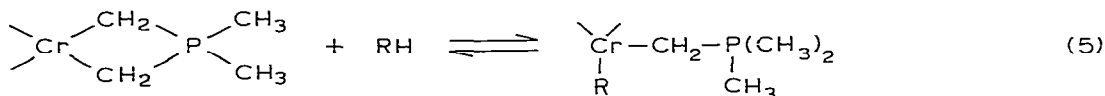
Das bei der Protolyse mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran gebildete Benzol wurde quantitativ gaschromatographisch, das Tetramethylphosphonium-Kation qualitativ als Tetraphenylborat bestimmt (Gl. 4).



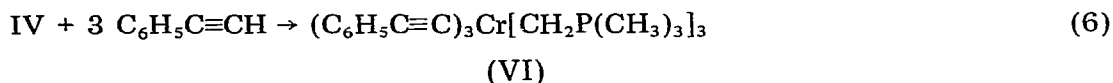
Da der deprotonierte Ylid-Ligand verbrückend oder chelatisierend wirken kann, sind die analytischen Daten und allgemeinen Eigenschaften der Verbindung sowohl mit der Brückenstruktur eines Dimeren oder höheren Oligomeren als auch mit der Chelatstruktur eines Monomeren vereinbar. Nach den Ergebnissen von kryoskopischen Molmasse-Bestimmungen in Cyclohexan ist V monomer gelöst. Weil die Metallierung unter Benzolabspaltung nur unter verschärften Bedingungen zu erzielen ist, wird für den einzähnigen Ylid-Liganden und die Phenylgruppe eine Anordnung in *trans*-Stellung vermutet.



Höher phenylierte Zwischenverbindungen mit einzähnigen Ylid-Liganden konnten infolge der raschen intramolekularen Metallierungsreaktion bisher noch nicht in reiner Form isoliert werden. Verbindungen dieses Typs sollten jedoch zugänglich sein, wenn die Ylid-Metallierung durch die Verwendung einer stärkeren CH-Säure umgekehrt wird, denn allgemein verlaufen Metallierungen stets so, dass die schwächere metallorganische Base und der weniger acide Kohlenwasserstoff freigesetzt werden.



Tatsächlich konnte bei der Umsetzung des Chelatkomplexes IV mit Phenylacetylen im Molverhältnis 1/3 der Dimethylphosphoniumbismethylid-Ligand protoniert werden, wobei sich der Phenylacetylid-Ylid-Komplex VI bildet (Gl. 6).



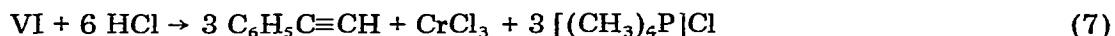
Die Verbindung VI bildet ein feinkristallines, oxydations- und hydrolyseempfindliches, hellgelbes Pulver, das in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran und Diethylether löslich, in Hexan unlöslich ist. Das magnetische Moment der Festsubstanz wurde zu 3.82 BM bestimmt und entspricht den drei ungepaarten Elektronen des $\text{Cr}^{\text{III}}-d^3$ -Systems.

TABELLE 1

$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -BANDEN VON METALL-PHENYLACETYLID-VERBINDUNGEN ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\equiv\text{CC}^-$,
 $\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)

Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	Lit.	Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	Lit.
CsR	1990	[3]	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$	2070	[6]
RbR	1990	[3]	<i>trans</i> - L_2PdR_2	2070	[7]
KR	2000	[3]	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnR}$	2079	[8]
NaR	2018	[3]	<i>trans</i> - L_2NiR_2	2085	[7]
LiR	2036	[3]	ZnR_2	2095	[8]
BaCuR ₃	2045	[4]	K_2PtR_4	2096	[9]
BaMnR ₄	2048	[5]	<i>trans</i> - L_2PtR_2	2107	[7]
VI	2054		LAuR	2109	
K_2NiR_4	2062	[5]	H—R	2115	[10]

Chlorwasserstoff in Diethylether spaltet bei tiefer Temperatur (-70°C) die Chrom—Kohlenstoff- σ -Bindungen (Gl. 7).



Das Phenylacetylen wurde quantitativ gaschromatographisch, das Tetramethylphosphonium-Kation qualitativ als Tetraphenylborat bestimmt. Die Acidolyse bei höherer Temperatur führt zu gelben, harzigen Produkten, die nicht näher charakterisiert wurden.

Im IR-Spektrum von VI belegt die Lage der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Valenzschwingungsbande bei 2054 cm^{-1} eindeutig, dass der Phenylacetylid-Ligand über eine Chrom—Kohlenstoff- σ -Bindung gebunden ist. Die Wellenzahl liegt erwartungsgemäss zwischen denen der Salze des freien Acetylid-Ions $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}^-$ und denen von kovalenten Acetylidverbindungen (Tab. 1). In der Reihe der Phenylacetylid—Metall-Verbindungen ordnet sich VI zwischen diejenigen des Lithiums und Zinks ein, entsprechend der zunehmenden Ausbildung der kovalenten Bindung zwischen dem Metallatom und der Acetylidgruppe.

Die Zuordnung der $\nu(\text{P}-\text{CH}_3)$ -Schwingung im Erwartungsbereich $650-800 \text{ cm}^{-1}$ ist durch starke Absorptionen der Phenylgruppe erschwert. Banden starker Intensität bei 953 und 978 cm^{-1} können der CH_3 -Rocking- und der $\nu(\text{P}-\text{CH}_2)$ -Schwingung zugeordnet werden. Im freien Trimethylenphosphoran erscheinen diese Banden bei 955 und 1006 cm^{-1} [11], in IV bei 934 und 970 cm^{-1} . Aus der Wellenzahlerniedrigung durch die Komplexbildung kann auf eine Schwächung der $\text{P}-\text{CH}_2$ -Bindung geschlossen werden, die vorwiegend auf einen Elektronenabzug aus der $p_\pi-d_\pi$ -Bindung zurückzuführen ist. Dieser ist offensichtlich bei IV grösser als bei VI, da bei der letzteren Verbindung die Acetylid—Chrom-Bindung wirksam wird.

Die Deutung des Massenspektrums wird dadurch erschwert, dass sich die Verbindung nur unter teilweiser Zersetzung verdampfen lässt. Neben dem Molekülpeak (m/e 625) können auch charakteristische Chromisotopen-Multipletts mit der Massendifferenz 101 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$) und Signale der Massenzahlen ($M + 14$), ($M + 28$), ($M + 42$) von Bruchstückionen erfasst werden, die wahrscheinlich durch Addition von Methylengruppen aus zersetztem Trimethylmethylphosphoran gebildet worden sind.

Experimentelles

Die Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt, die Lösungsmittel vor Gebrauch getrocknet und destilliert [12]. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: MS: LKB 9000 A, IR: Beckman IR-12. Schmelzpunkte wurden im geschlossenen Röhrchen bestimmt.

Darstellung von IV [2]

(a) Zu einer Lösung von 740 mMol lithiiertem Trimethyl(methylen)-phosphoran in 250 ml THF werden bei -50°C 8.3 g (245 mMol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_{2.5}$ unter Rühren eingeklopft. Nachdem 10 h bei -30°C gerührt worden ist, wird das Solvens i. Vak. abdestilliert. Der rote Rückstand wird mit 200 ml Hexan diskontinuierlich extrahiert. Der Extraktionsrückstand wird verworfen und die filtrierte Hexanlösung vom Lösungsmittel befreit. Der rote Rückstand wird durch mehrmalige Hochvakuumsublimation (10^{-4} Torr, 60°C) gereinigt. Ausbeute: 5.5 g (70% d.Th.).

(b) Zu einer Suspension von 14.8 g (116.6 mMol) Tetramethylphosphoniumchlorid in 250 ml THF werden bei 20°C 29.5 g (38.9 mMol) Lithiumhexaphenylchromat-tris(diethyletherat) unter Rühren eingeklopft. Nach einer Reaktionszeit von 8 h bei 50°C und 48 h bei 20°C wird das Solvens abgezogen und der braunrote Rückstand mit 100 ml Hexan diskontinuierlich extrahiert. Der weiße Rückstand wird verworfen, die filtrierte rote Hexanlösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Reinigung durch mehrmalige Hochvakuumsublimation. Ausbeute: 7.0 g (56% d.Th.). Fp. $59-68^{\circ}\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 45.21; H, 9.50; Cr, 16.61; Molgew. 319 (MS). $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{P}_3\text{Cr}$ (319.3) ber.: C, 45.14; H, 9.47; Cr, 16.28%. IR (0.1 mol in Hexan, d 0.1 mm): $\nu(\text{PCH}_2)$ 970, 934, $\nu(\text{PCH}_3)$ 761, 737, $\nu(\text{Cr}-\text{C})$ 552, 432 cm^{-1} .

Darstellung von V

Zu einer Suspension von 14.4 g (19.0 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Cr}(\text{Li} \cdot \text{Ether})_3$ in 200 ml THF bei -50°C werden 7.1 g (5.6 mMol) Tetramethylphosphoniumchlorid unter Rühren eingeklopft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. erwärmt und etwa 2 h bei $50-60^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dabei ist ein Farbwechsel von grün über gelbbraun, rotbraun nach tiefrot zu beobachten. Bevor ein Farbwechsel nach gelbrot eintritt, wird das Solvens i. Vak. abgezogen, der Rückstand 30 Min. bei $40-50^{\circ}\text{C}$ bei 1–2 Torr erwärmt, danach mit 100 ml Hexan digeriert, wobei kurzfristig zum Sieden erhitzt werden kann. Aus der filtrierten Lösung kristallisieren bei 20°C rubinrote Prismen. Ausbeute: 2.3 g (30% d.Th.). Fp. $97-105^{\circ}\text{C}$ (Zers.), (geschlossenes Schmelzpunktrohr, ab 82°C feucht). Analyse: Gef.: C, 54.4; H, 9.19; Cr, 13.0; Molgew. 389 (kryoskop. in Cyclohexan). $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{P}_3\text{Cr}$ (397.4) ber.: C, 54.40; H, 9.13; Cr, 13.08%. IR (Nujol) (Auswahl charakt. Frequenzen): 439vs, 501m, 534s, 569m, 708vs, 741vs, 749vs, 768vs, 810vs, 816vs, 907vs, 932vs, 978vs, 1015w, 1050m.

Acidolyse: In 5 ml THF, mit Chlorwasserstoff gesättigt, werden bei -70°C 50–150 mg Substanz gelöst. Cr/ C_6H_6 gef.: 1/1.10; 1/1.03; 1/1.13.

Darstellung von VI

Eine Lösung von 7.4 g (23.2 mMol) $\text{Cr}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_3$ in 100 ml THF wird

bei -50°C mit einer Lösung von 6.57 g (64.4 mMol) Phenylacetylen in 50 ml THF versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h bei Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand vorsichtig aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 6.6 g (49% d.Th.). F_{D} : 119–122 $^{\circ}\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 69.25; H, 7.75; P, 14.82; Cr, 8.16. $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{P}_3\text{Cr}$ (625.7) ber.: C, 69.10; H, 7.73; P, 14.86; Cr, 8.31%. MS: (*M*) 623, (*M* + 14) 637, (*M* + 28) 651, (*M* + 42) 665 (für ^{50}Cr). IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2054, $\nu(\text{PCH}_2)$ 978 cm^{-1} . Magnetismus: χ_{g} $9.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (293 K; Zylindermethode).

Acidolyse: In 7 ml Diethylether, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, werden bei -70°C 50–150 mg Substanz umgesetzt. Cr/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ gef.: 1/2.78; 1/2.92; 1/2.90.

Dank

Den Herren Dr. G. Oehme (IR-Spektroskopie) und Dr. H. Mennenga (Massenspektrometrie) sowie ihren Mitarbeitern danken wir für ihre Unterstützung.

Literatur

- 1 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 62.
- 2 E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga und G. Oehme, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 913.
- 3 R. Nast und J. Gremm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 325 (1963) 62.
- 4 R. Nast, P.-G. Kirst, G. Beck und J. Gremm, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3302.
- 5 R. Nast und H.-P. Müller, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 415.
- 6 H. Köpf und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 383.
- 7 H. Masai, K. Sonogashira und N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 271.
- 8 R. Nast, O. Künzel und R. Müller, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2155.
- 9 R. Nast und W.-D. Heinz, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1478.
- 10 B. Wojtowiak und R. Queignec, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. B*, 262 (1966) 811.
- 11 W. Sawodny, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 284.
- 12 S. Herzog und J. Dehnert, *Z. Chem.*, 4 (1964) 1.