

ELEKTROCHEMISCHE SYNTHESSEN

XXII *. DIE KATHODISCHE REDUKTION VON PENTACARBONYL-CHROM-HALOGENPHOSPHANEN

HEINZ P. FRITZ* und THOMAS SCHÖTTLE

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. November 1983)

Summary

The cathodic reduction of the trihalophosphane complexes $(\text{CO})_5\text{CrPX}_3$ (**1a**, $\text{X} = \text{Cl}$; **1b**, $\text{X} = \text{Br}$) leads to the binuclear complexes $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{X}_2\text{PPX}_2)\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**2a**, $\text{X} = \text{Cl}$; **2b**, $\text{X} = \text{Br}$). Reductive dehalogenation of coordinated organodihalophosphanes, $(\text{CO})_5\text{CrPRX}_2$ (**3a**, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Cl}$; **3b**, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Cl}$; **3c**, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Br}$; **3d**, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Br}$), in the presence of dimethyldisulfane yields bis(methylthio)organophosphane complexes, $(\text{CO})_5\text{CrPR}(\text{SCH}_3)_2$ (**5a**, $\text{R} = \text{Me}$; **5b**, $\text{R} = \text{Ph}$). The phosphinidene complexes $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{P}-\text{R}$ are discussed as the reactive intermediates.

The organodibromophosphane complexes **3c** and **3d** can also be partially reduced in the presence of dimethyldisulfane, and $(\text{CO})_5\text{CrPBrR}(\text{SCH}_3)$ (**7a**, $\text{R} = \text{Me}$; **7b**, $\text{R} = \text{Ph}$) is obtained. Radical intermediates are probable.

Zusammenfassung

Die kathodische Reduktion der Trihalogenphosphankomplexe $(\text{CO})_5\text{CrPX}_3$ (**1a**, $\text{X} = \text{Cl}$; **1b**, $\text{X} = \text{Br}$) führt zu den Zweikernkomplexen $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{X}_2\text{PPX}_2)\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**2a**, $\text{X} = \text{Cl}$; **2b**, $\text{X} = \text{Br}$). Reduktive Enthalogenerung der koordinierten Organodihalogenphosphane $(\text{CO})_5\text{CrPRX}_2$ (**3a**, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Cl}$; **3b**, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Cl}$; **3c**, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Br}$; **3d**, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Br}$) in Gegenwart von Dimethyldisulfan ergibt Bis(methylthio)organophosphan-Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrPR}(\text{SCH}_3)_2$ (**5a**, $\text{R} = \text{Me}$; **5b**, $\text{R} = \text{Ph}$). Phosphinidenkomplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{P}-\text{R}$ werden als reaktive Zwischenstufen diskutiert. Die Organodibromphosphankomplexe **3c** und **3d** können in Gegenwart von Dimethyldisulfan auch partiell reduziert werden, und man erhält $(\text{CO})_5\text{CrPBrR}(\text{SCH}_3)$ (**7a**, $\text{R} = \text{Me}$; **7b**, $\text{R} = \text{Ph}$). Radikalische Zwischenstufen sind wahrscheinlich.

* XXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

Die reduktive Enthalogenieerung von PX_3 und Organohalogenphosphanen R_2PX und RPX_2 ($X = Cl, Br, I$) mit Magnesium oder Quecksilber ist seit langem bekannt [2–4]. Dabei werden PX_3 in elementarem Phosphor, Organodihalogenphospane in Cyclophospane und Diorganohalogenphospane in Tetraorganodiphospane überführt. Mit dem sperrigen Rest $R = 2,4,6-t\text{-Butyl-phenyl}$ liess sich kürzlich das erste stabile Diphosphen $R-P=P-R$ isolieren [5].

Die potential-kontrollierte Reduktion von PCl_3 in HMPT in präparativem Massstab bei -1.1 V (Ag/AgCl) führt zu "rotem Phosphor", der allerdings noch C, H und Cl enthält [6]. Organocyclophospane und Tetraorganodiphospane entstehen bei der kathodischen Reduktion der entsprechenden Organohalogenphospane [7].

Bei der Bildung der Cyclophospane aus RPX_2 sind Organophosphinidene ($R-P\gg$) als Zwischenstufen plausibel. Abfangreaktionen dieser kurzlebigen Spezies führen mit Diethyldisulfan oder Benzil zu Bis-(ethylthio)organophosphanen bzw. zu spirocyclischen *ortho*-Phosphonsäureestern; mit 1,3-Dienen und Alkinen gelingen sie nur bei thermischen oder photochemischen Spaltungen der Organocyclophospane [8].

Während die Reduktion der freien Trihalogen- und Organodihalogen-Phospane bereits eingehend untersucht wurde, gilt dies nicht für die Carbonylmetall-Komplexe dieser Verbindungen. Allein die partielle Reduktion von metallkoordiniertem PBr_3 mittels Mg wurde beschrieben, die zu Zweikernkomplexen $(CO)_5MBr_2PPBr_2M(CO)_5$ ($M = Cr, W$) führt [9]. Über Reduktionen von Organodihalogenphosphan-Komplexen ist nichts bekannt.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über cyclovoltammetrische Messungen an Vertretern dieser Verbindungsklassen und über deren kathodische Enthalogenieerung in präparativem Massstab. Diese hatte ihren Wert bei der Erzeugung reaktiver Zwischenstufen etwa bei der elektrochemischen Bildung von Dihalocarbenen erwiesen [10]. Hierbei erschien besonders die Halogenabspaltung aus Organodihalogenphosphan-Komplexen von Interesse, da sie zu terminal koordinierten Phosphinidenen, $(CO)_nM=P-R$, führen könnte. Solche Verbindungen wurden kürzlich bei der thermischen Spaltung von 7-Phosphanorbornadien-Komplexen als Zwischenstufe beschrieben. Sie konnten im Gegensatz zu den bekannten μ^2 -, μ^3 - und μ^4 -Phosphiniden-Komplexen nicht isoliert, sondern nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden [11]. Wir versuchten, bei unseren Umsetzungen solche Spezies mit Dimethyldisulfan abzufangen.

Ergebnisse und Diskussion

Kathodische Reduktion von $(CO)_5CrPCl_3$ (1a) und $(CO)_5CrPBr_3$ (1b)

Die Cyclovoltogramme (CV) von **1a** und **1b** in 0.3 M $[Bu_4N]Br/CH_2Cl_2$ zeigen unter den bei Fig. 1 angeführten Bedingungen jeweils zwei irreversible Reduktionspeaks.

1a und **1b** wurden dann in präparativem Massstab potentiostatisch bei -1.4 bzw. -1.0 V (SCE), also im Bereich des ersten Reduktionspeaks, reduziert. Als Produkte

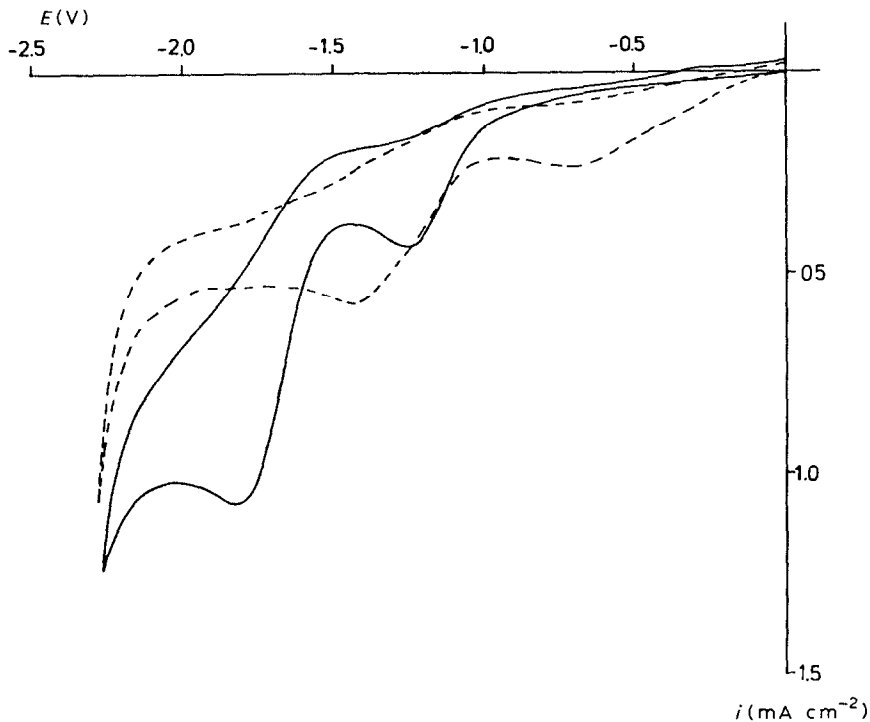


Fig. 2. CV von **2a** (—) und **2b** (---), Bedingungen wie bei Fig. 1.

einen, die von **3c** und **3d** zwei irreversible Reduktionspeaks. Peak- und Halbpeak-Potentiale sind in Tab. 3 zusammengestellt.

3a–3d wurden dann in $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ beim Potential der jeweils ersten Peaks an Platin reduziert. Auf diese Weise wurden weder (wie bei der Reduktion der Verbindungen **1a** und **1b**) Zweikernkomplexe erhalten, noch – wie erwartet – metallkoordinierte Cyclophosphane, die in nicht-komplexiertem Zustand durch kathodische Reduktion von Organodihalogenphosphanen zugänglich sind [8]. Es fielen vielmehr gelbe, amorphe, spektroskopisch nicht identifizierbare Feststoffe an, deren Elementaranalysen P/Cr-Verhältnisse zwischen 1/1 und 2/1 ergaben, was auf eine wechselnde, partielle Spaltung der P–Cr-Bindung in reaktiven Zwischenstufen hinweist.

TABELLE 1

PEAK- (E_p) UND HALBPEAK-POTENTIALE ($E_{p/2}$) VON **1a**, **1b**, **2a** UND **2b** (in V) (Bedingungen wie bei Fig. 1)

Komplex	$E_{p/2}(1)$	$E_p(1)$	$E_{p/2}(2)$	$E_p(2)$
1a	-1.22	-1.35	-1.65	-1.76
1b	-0.54	-0.77	-1.20	-1.35
2a	-1.13	-1.28	-1.67	-1.82
2b	-0.50	-0.72	-1.23	-1.44

TABELLE 2

IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) VON **2a** UND **2b** IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH (Pentan, 0.1 mm CaF_2 -Küvetten) SOWIE ^{31}P -SIGNALE (C_6D_6 , (ppm) Standard: 85% H_3PO_4 , ext.)

Komplex	IR				^{31}P -NMR
	$A_1(\dot{a}q)$	B_1	$A_1(ax)$	E	δ
2a	2079m	–	2000s	1989vs	207.2
2b (Lit.9)	2081m	–	2001s	1995vs	178.0
2b (eigene Messung)	2078m	–	1998s	1988vs	178.2

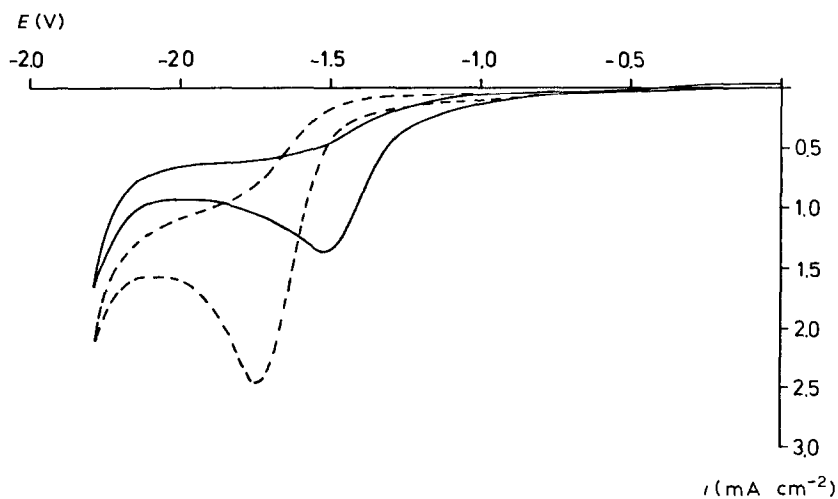


Fig. 3. CV von **3a** (---) und **3b** (—), Bedingungen wie bei Fig. 1.

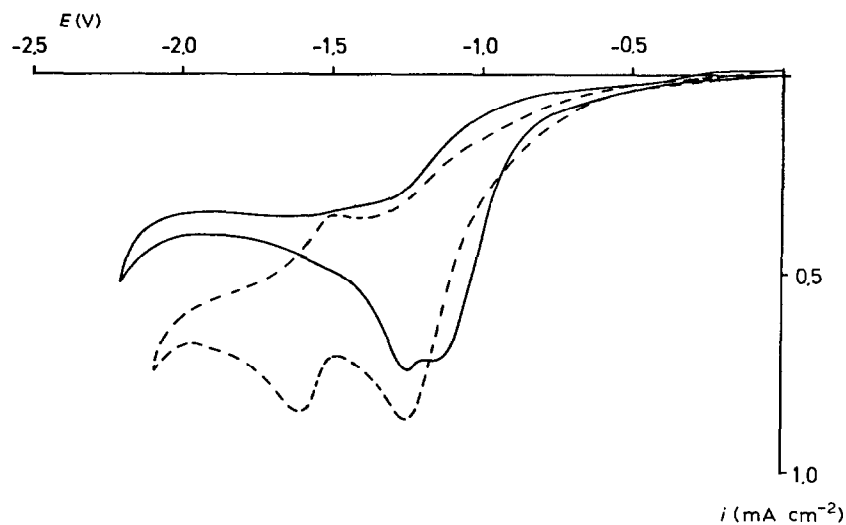
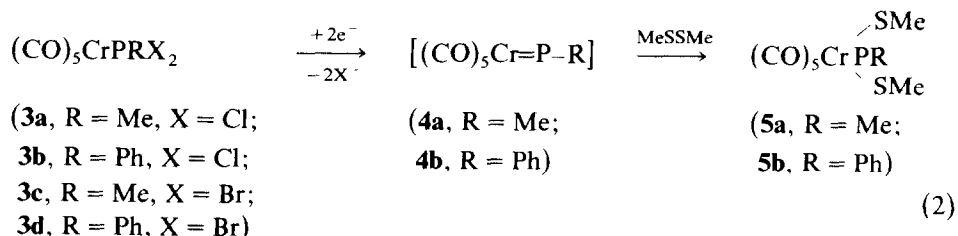


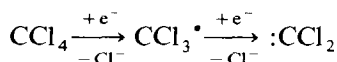
Fig. 4. CV von **3c** (---) und **3d** (—), Bedingungen wie bei Fig. 1.

Bei Reduktionen freier Organodihalogenphosphane werden Phosphinidene ($R-P\dot{>}$) als reaktive Zwischenstufen diskutiert, für die mehrere Abfangreagentien vorgeschlagen wurden [8]. Bei unseren Komplexen brachte jedoch der Einsatz von 1,3-Dienen, Alkinen und Allylsulfiden bisher noch keine Erfolge. Möglicherweise hat dies prinzipielle Gründe, da diese Reagentien auch bei der Erzeugung freier Phosphinidene aus Organodihalogenphosphanen mittels Magnesium nicht erwähnt werden [8].

Wir haben daher **3a–3d** potentiostatisch bei -1.8 , -1.7 , -1.5 bzw. -1.4 V gegen SCE in Gegenwart eines Überschusses von Dimethyldisulfan bei -30°C an einer Platinkathode reduziert. Als Produkte erhielten wir in guten Ausbeuten (MA 30–65%; SA 35–70%) die $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Komplexe **5a** und **5b** der Bis(methylthio)-organophosphane.



Als reaktive Zwischenstufen der Reaktion (Gl. 2) kann man terminal metallkoordinierte Phosphinidene (**4a,4b**) diskutieren, die aus den Edukten **3a–3d** nach dem Übergang zweier Elektronen entstehen und in die Schwefel–Schwefel-Bindung eingeschoben würden. Aus $(\text{CO})_5\text{CrPRX}_2$ entstünde über das leichter reduzierbare $(\text{CO})_5\text{Cr}\dot{\text{P}}\text{RX}$ rasch $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{P}-\text{R}$ das mit $(\text{CH}_3\text{S})_2$ zu **5** reagieren würde. Diese Variante hat eine Parallele in der Reaktionsfolge:



bei der das Trichlormethyl-Radikal leichter reduzierbar als CCl_4 ist [12]. Ein analoger Mechanismus wurde bereits bei der polarographischen Zwei-Elektronenreduktion des freien Phenyldichlorphosphans vorgeschlagen [13].

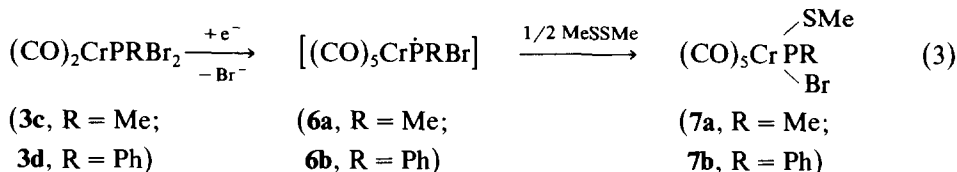
Ein Angriff von Alkylschwefel-Radikalen auf das Edukt, wie er bei der thermischen und photochemischen Erzeugung freier Phosphinidene als alternativer Reaktionsweg vorgeschlagen wurde [14], kann hier ausgeschlossen werden, da die Elektrolyse bei -30°C durchgeführt und die Dissoziation des Disulfans somit wohl nicht erfolgt. Als weitere mechanistische Alternative wurde die Reduktion des Disulfans zum Mercaptid und dessen Reaktion mit dem Organodihalogenphosphan

TABELLE 3

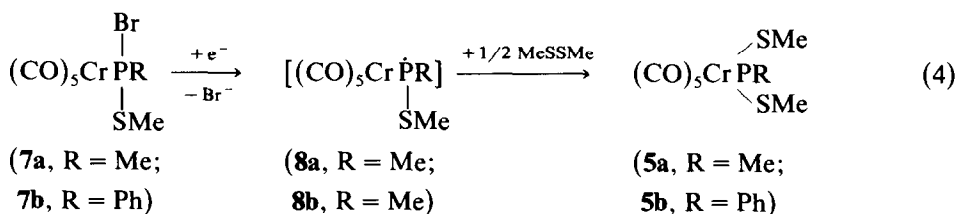
PEAK- (E_p) UND HALBPEAK- ($E_{p/2}$)-POTENTIALIA VON **3a–3d** (in V) (Bedingungen wie bei Fig. 1)

Komplex	$E_{p/2}(1)$	$E_p(1)$	$E_{p/2}(2)$	$E_p(2)$
3a	-1.61	-1.74		
3b	-1.38	-1.52		
3c	-1.10	-1.25	-1.54	-1.60
3d	-1.00	-1.15	-	-1.25

vorgeschlagen [14]. Cyclovoltametrisc h liess sich das Disulfan unter unseren Versuchsbedingungen nicht reduzieren. Somit erschien eine Reaktion über terminal koordinierte Phosphinidene wahrscheinlich gemacht. Reduziert man aber **3c** bzw. **3d** unter sonst gleichen Bedingungen wie vorher bei weniger negativem Kathodenpotential ($E -1.2$ bzw. -1.1 V gegen SCE), so wird nur ein Bromatom durch eine Methylthio-Gruppe substituiert (Gl. 3), was bei den Dichlor-Derivaten nicht gelingt.



Durch den Übergang eines Elektrons auf **3c,3d** bilden sich nach Abspaltung eines Br^- wahrscheinlich die Radikale **6a,6b**, die sich mit dem zugesetzten Dimethyldisulfan in guten Ausbeuten (MA 50 bzw. 62%; SA 53 bzw. 59%) zu koordinierten Brom(methylthio)organophosphanen **7a** und **7b** umsetzen. Somit verläuft die Reduktion beider Dibromderivate, **3c** und **3d**, in Gegenwart von Dimethyldisulfan abhängig vom Kathodenpotential entweder nach Gl. 2 oder 3. Dies folgt nicht ohne weiteres aus den CV der reinen Komplexe (Fig. 4). Die unter sonst gleichen Bedingungen in Gegenwart von $(\text{CH}_3\text{S})_2$ aufgenommenen CV (Fig. 5) stehen jedoch sehr wohl im Einklang mit den präparativen Ergebnissen. Beide CV besitzen jetzt zwei gut voneinander abgesetzte irreversible Reduktionsstufen (Tab. 4). Der ersten Stufe kann die Ein-Elektronenreduktion nach Gl. 3 zugeordnet werden, die zweite Stufe lässt sich folgendermassen deuten (Gl. 4).



Von **7a,7b** kann auch das zweite Brom-Atom reduktiv abgespalten werden, und die intermediär auftretenden Radikale **8a,8b** können sich mit Dimethyldisulfan zu den Endprodukten **5a,5b** umsetzen. Demnach kann die Überführung der Dibromderivate **3c,3d** in **5a,5b** ausser nach Gl. 2 auch nach Gl. 3 und 4 nach einem zweistufigen Reaktionsmechanismus erfolgen, d.h. dass die Existenz terminal koordinierter Phosphinidene **4a,4b** nicht gesichert ist. Die CV der Organodichlorophosphan-Komplexe **3a,3b**, für die jeweils nur ein diskreter Reduktionspeak beobachtet wird (Fig. 3), ändern sich jedoch auch nach Zugabe von $(\text{CH}_3\text{S})_2$ nicht signifikant. Daher sind die

TABELLE 4

PEAK- (E_p) UND HALBPEAK-POTENTIALIA ($E_{p/2}$) VON **3c** UND **3d** (in V) IN GEGENWART VON DIMETHYLDISULFAN (Bedingungen wie bei Fig. 1)

Komplex	$E_{p/2}(1)$	$E_p(1)$	$E_{p/2}(2)$	$E_p(2)$
3c	-0.89	-1.12	-1.32	-1.41
3d	-0.77	-1.01	-1.23	-1.32

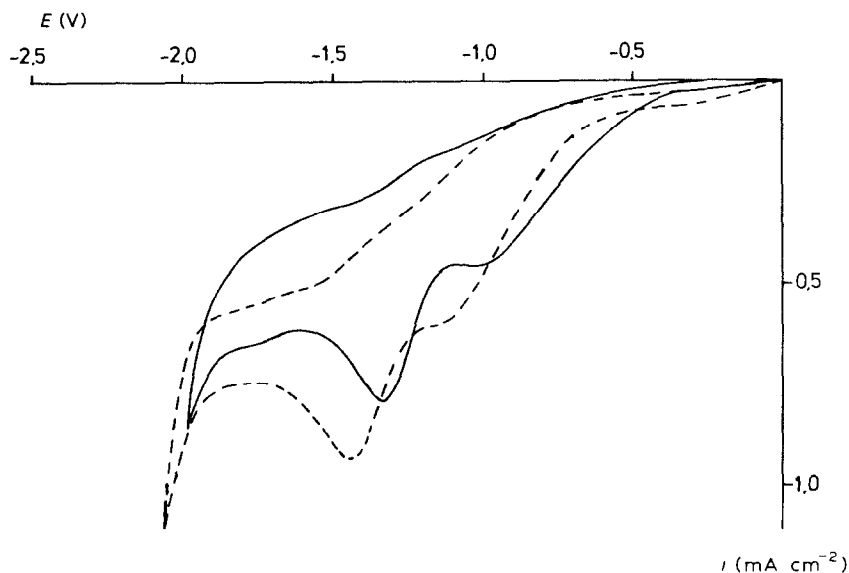
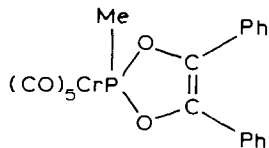


Fig. 5. CV von **3c** (— — —) und **3d** (——) in Gegenwart von Dimethyldisulfan, Bedingungen wie bei Fig. 1.

CV hier eher mit dem Zwei-Elektronen-Reduktionsschritt der Gl. 2, d.h. mit dem Auftreten terminal koordinierter Phosphinidene als Zwischenstufen vereinbar.

Nach eigenen orientierenden Versuchen ist auch Benzil als Abfangreagens geeignet. Die kathodische Reduktion des Systems $(\text{CO})_5\text{CrPMeBr}_2/\text{Benzil}$ führt zum Dioxaphosphol-Komplex:



Die Identifizierung der bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen **5a,5b** bzw. **7a,7b** erfolgte spektroskopisch und elementaranalytisch. Ihre IR-Spektren zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich das für $(\text{CO})_5\text{ML}$ -Gruppen typische Bandenmuster. Bei **5a** ist aufgrund einer Störung der C_{4v} -Symmetrie die E-Bande aufgespalten. Die $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR-Spektren weisen erwartungsgemäss je ein Signal auf (Tab. 5).

Die Protonenresonanzspektren zeigen in allen Fällen die erwartete Anzahl und Intensität der Signale (Tab. 5). In den $\{^{31}\text{P}\}$ - ^1H -NMR-Spektren sind die Signale nicht aufgespalten.

Die EI-Massenspektren (70 eV, 160°C) von **5a,5b** und **7a,7b** zeigen durchwegs einen intensiven Molekülpeak, und sie dienen zur weiteren Sicherung der vorgeschlagenen Strukturen. In Tab. 7 sind die wichtigsten Ionen und ihre Zusammensetzung angegeben. Man erkennt die sukzessive Eliminierung von CO-Einheiten – wie bei den einfachen Metallcarbonylen – als dominierenden Fragmentierungsvorgang. Daran schliesst sich die Abspaltung der Phosphanliganden an.

TABELLE 5

IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) VON **5a,5b** UND **7a,7b** IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH (Pentan, 0.1 mm CaF_2 -Küvetten) SOWIE $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR-SIGNALE (C_6D_6 , (ppm) Standard: 85% H_3PO_4 ext.)

Komplex	IR				$\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR δ
	$A_1(\bar{a}q)$	B_1	$A_1(ax)$	E	
5a	2070m	1991w	1962s	1957 } 1953 } ^{vs}	112.5
5b	2068m	–	1960s	1955vs	128.7
7a	2076m	2002w	1977s	1961vs	160.9
7b	2077m	2002w	1975s	1966vs	169.0

TABELLE 6

^1H -NMR-DATEN VON **5a,5b** UND **7a,7b** (ppm, TMS ext., J in Hz) RELATIVE INTENSITÄT UND MULTIPLIZITÄT IN KLAMMERN

Komplex	Lsg.-mittel	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{P}-\text{CH}_3)$	$J(\text{P}-\text{SCH}_3)$	$J(\text{P}-\text{CH}_3)$
5a	C_6D_6	–	1.93 (d,6H)	1.66 (d,3H)	11.2	4.3
5b	CCl_4	7.4–8.0 (m,5H)	2.27 (d,6H)	–	10.8	–
7a	C_6D_6	–	1.90 (d,3H)	2.29 (d,3H)	10.8	3.6
7b	CCl_4	7.37–8.09 (m,5H)	2.23 (d,3H)	–	9.0	–

TABELLE 7

EI-MASSENSPEKTREN (70 eV, 160°C) VON **5a,5b** UND **7a,7b** (bez. auf ^{81}Br)

Fragment	Masse	Rel. Int.	Fragment	Masse	Rel. Int.
5a			5b		
$(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)_2^+$	332	34	$(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)_2^+$	394	6
$(\text{CO})_4\text{CrP}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)_2^+$	304	21	$(\text{CO})_4\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)_2^+$	366	5
$(\text{CO})_2\text{CrP}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)_2^+$	248	16	$(\text{CO})_3\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)_2^+$	338	5
$(\text{CO})\text{CrP}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)_2^+$	220	26	$(\text{CO})_2\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)_2^+$	310	3
$\text{CrP}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)_2^+$	192	100	$(\text{CO})\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)_2^+$	282	10
$\text{CrP}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)\text{S}^+$	177	65	$\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)_2^+$	254	42
$\text{CrP}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)^+$	145	36	$\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)\text{S}^+$	239	25
$\text{CrP}(\text{CH}_3)\text{S}^+$	130	28	$\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)^+$	207	14
			$\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}^+$	192	12
7a			7b		
$(\text{CO})_5\text{CrPBr}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)^+$	366	23	$(\text{CO})_5\text{CrPBr}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)^+$	428	13
$(\text{CO})_4\text{CrPBr}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)^+$	338	8	$(\text{CO})_4\text{CrPBr}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)^+$	400	4
$(\text{CO})_2\text{CrPBr}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)^+$	282	19	$(\text{CO})\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)^+$	316	24
$(\text{CO})\text{CrPBr}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)^+$	254	23	$\text{CrPBr}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)^+$	288	70
$\text{CrPBr}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)^+$	226	68	$\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)^+$	207	17
$\text{CrPBr}(\text{CH}_3)^+$	179	10	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)^+$	155	33
$\text{CrP}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)^+$	145	35			
$\text{CrP}(\text{CH}_3)\text{S}^+$	130	23			
$\text{P}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)^+$	93	42			

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten (P_4O_{10} , CaH_2) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Das für elektrochemische Zwecke verwendete Dichlormethan wurde zusätzlich über eine 80 cm lange mit Braunschweiger Wendeln gefüllte Kolonne destilliert.

Geräte: IR-Spektrometer Perkin–Elmer 283 B mit LiF-Optik; NMR-Spektrometer JEOL PMX-60, Bruker HFX-90; Massenspektrometer Varian MAT 311 A.

Elementaranalysen: Mikrolaboratorium des Instituts. Stromquelle: "Wenking" Potentiostat ST 72 der Fa. Bank. Dreiecksspannungsgenerator: "Wenking" VSG 72. Stromaufzeichnung bei elektrochemischen Umsetzungen: x-t-Schreiber CR 500 der Fa. JJ-Instruments.

Aufnahme der CV

x-y-Schreiber 7004 B der Fa. Hewlett-Packard.

Die CV wurden in einem 100 ml fassenden, thermostatisierbaren Glasgefäß aufgenommen. Als Gegenelektrode diente ein durch eine Glasfritte (D4) von der Arbeitselektrode getrenntes Pt-Blech (Fa. Degussa), als Bezugslektrode eine gesättigte Kalomelektrode, Radiometer K 401, die in einem Einsatz mit Haber-Luggin-Kapillare steckte. Die Öffnung der Kapillare wurde durch die Bodenmitte der Zelle mittels eines Quickfit-Verschlusses nahe an die Platinkathode (20 mm^2) herangeführt. Der Elektrolyt war bei allen Messungen 0.3 M $[Bu_4N]Br/CH_2Cl_2$, die Temperatur betrug stets $-30^\circ C$, und die Spannungsvorschubgeschwindigkeit war 50 mV s^{-1} .

Die Konzentrationen der vermessenen Komplexe waren in mmol l^{-1} : **1a** 9.1; **1b** 6.3; **2a** 2.0; **2b** 2.5; **3a** 12.0; **3b** 6.2; **3c** 5.8; **3d** 5.1.

Präparative Elektrolysen und Ausgangsmaterialien

Als Zelle diente ein thermostatisierbares Glasgefäß, das durch ein Tondiaphragma Diapor 806 (Fa. Schumacher) in Anoden- (25 cm^3 Volumen) und Kathoden-Raum (75 cm^3 Volumen) unterteilt war. Kathoden- und Anoden-Material waren Platinbleche der Fa. Degussa (20 cm^2). Die Referenzelektrode steckte in einem Einsatz mit Haber-Luggin-Kapillare, die in die Zellwand eingeschmolzen war und von hinten durch ein Loch der Kathode geführt wurde. Für Konvektion sorgten zwei Magnetrührer.

$[Bu_4N]Br$ und $[Bu_4N]Cl$ (Fluka, purum) wurden aus THF umkristallisiert, mit Pentan gewaschen und bei 90 bzw. $20^\circ C$ am Hochvakuum getrocknet.

$(CO)_5CrPCl_3$ (**1a**), $(CO)_5CrPBr_3$ (**1b**), $(CO)_5CrPMeCl_2$ (**3a**), $(CO)_5CrPPhCl_2$ (**3b**), $(CO)_5CrMeBr_2$ (**3c**) und $(CO)_5CrPPhBr_2$ (**3d**) wurden über die Zwischenstufe $(CO)_5Cr \cdot THF$ durch Austausch des THF-Liganden gegen das entsprechende Phosphan nach Literaturangaben [15–17] dargestellt. $(CH_3S)_2$ (Ega, 99%) und Cyclohexen (Merck, 99%) wurden einmal unter Stickstoff destilliert.

Elektrosynthesen

Tetrachlor-diphosphan-bis(pentacarbonylchrom) (2a)

Als Elektrolyt diente 0.3 M $[Bu_4N]Cl/CH_2Cl_2$. Zum Anolyten wurden 10 mmol (1.1 ml) Cyclohexen gegeben, um an der Anode entstehendes Brom abzufangen. Zum Katholyten wurden 3.3 g (10.0 mmol) **1a** gegeben. Nach Abkühlen der Zelle

auf -30°C wurde das Potential der Kathode auf -1.4 V gg. SCE eingestellt. Der Strom sank von anfangs 25 auf 14 mA ab und blieb dann nahezu konstant. Nach 17 h wurde der Strom abgeschaltet (Stromdurchsatz 250 mAh). Der Katholyt wurde bei -30°C i.Vak. bis zur Trockne eingengt und bei Raumtemp. 4 mal mit 40 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte wurden i.Vak. vom Lösungsmittel befreit und aus dem gelben Rückstand bei Raumtemp. 0.9 g Edukt durch Sublimation am HV zurückgewonnen. Der Rückstand wurde in Pentan gelöst, filtriert und auf -78°C abgekühlt. Die ausgefallenen, gelben Kristalle wurden abgefrittet und bei 20°C am HV getrocknet. Fp. 153°C (Zers.); Ausbeute: 300 mg (MA 14%, SA 11%).

Gef.: C, 20.50; H, 0.07; Cl, 24.29; Cr, 17.60; P, 10.25. $\text{C}_{10}\text{Cl}_4\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{P}_2$ (587.9) ber.: C, 20.43; H, 0.0; Cl, 24.12; Cr, 17.69; P, 10.54%. Mol-masse 586 (massenspektroskop., bez. auf ^{35}Cl).

Wird $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ anstelle von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ verwendet, so kristallisiert **1a** während der Elektrolyse aus. Die Ausbeuten liegen höher (SA 30%; MA 20%), aber das Produkt ist hartnäckig mit $\leq 2\%$ Brom verunreinigt.

Tetrabrom-diphosphan-bis(pentacarbonylchrom) (2b)

Als Elektrolyt diente 0.3 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, zum Katholyten wurden 4 g **1b** (8.64 mmol) gegeben, zum Anolyten 10 mmol (1.1 ml) Cyclohexen, um das entstehende Brom abzufangen. Nach Abkühlen der Zelle auf -30°C wurde das Potential der Kathode auf -1.0 V gg. SCE eingestellt. Der Strom sank von anfangs 18 auf 12 mA ab. Nach 12 h war ein Sprung von 12 auf 1.5 mA und eine Überlastung des Potentiostaten beobachtbar (Stromdurchsatz 170 mAh). Dieser Vorgang ist auf die Zunahme des Ohmschen Widerstands des Tondiaphragmas zurückzuführen, das durch auskristallisierendes Produkt verstopfte. Die ausgefallenen, orangegelben Kristalle wurden bei -30°C abgefrittet, aus CH_2Cl_2 umkristallisiert und bei Raumtemp. am HV getrocknet. Schmp. 130°C (Zers.), Ausbeute: 1.1 g (MA 33%; SA 45%).

Die Verbindung ist literaturbekannt [9] und wurde durch Vergleich der IR-, ^{31}P -NMR- und Massenspektren identifiziert.

Gef.: C, 15.66; H, 0.08; Br, 41.50; P, 8.10. $\text{C}_{10}\text{Br}_4\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{P}_2$ (765.7) ber.: C, 15.68; H, 0.0; Br, 41.75; P, 8.09%. Mol-Masse 770 (massenspektroskop., bez. auf ^{81}Br).

Die Darstellungen der Verbindungen **5a,5b** und **7a,7b** verlaufen analog und seien stellvertretend am Beispiel von **5a** beschrieben. In allen Fällen wurde 0.3 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ als Elektrolyt verwendet. Im Anolyten befanden sich immer 10 mmol (1.1 ml) Cyclohexen, um das an der Anode entstandene Brom abzufangen.

Pentacarbonyl[bis(methylthio)methylphosphan]chrom (5a)

Zum Katholyten wurden 1.5 g **3c** (3.77 mmol) und 10 ml (111 mmol) $(\text{CH}_3\text{S})_2$ gegeben. Nach Abkühlen der Zelle auf -30°C wurde das Potential der Kathode auf -1.5 V gg. SCE eingestellt. Der Strom sank nach 17 h von anfangs 40 auf 2 mA ab (Stromdurchsatz 170 mAh). Der Katholyt wurde bei -20°C i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und 3-mal mit 40 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte wurden eingedampft, der ölige, gelbe Rückstand in 5 ml Pentan aufgenommen und an einer Silicagelsäule ($35 \times 1.5\text{ cm}$) mit einer Mischung aus Pentan $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5/1$ bei -20°C chromatographiert. Bei der IR-spektroskopisch verfolgten Säulen-

chromatographie konnten aus der ersten Fraktion 200 mg **7a**, nach Abziehen der zweiten Fraktion das **5a** gewonnen werden. Aus Pentan kristallisierte **5a** in Form schwachgelber Nadeln, die bei -10°C am HV getrocknet wurden.

Schmp.: 56°C , Ausbeute 370 mg (MA, 30%; SA 35%).

Gef.: C, 28.97; H, 2.62; Cr, 15.51; O, 24.29; P, 9.35; S, 19.01 $\text{C}_8\text{H}_9\text{CrO}_5\text{PS}_2$ (332.3) ber.: C, 28.92; H, 2.73; Cr, 15.65; O, 24.08; P, 9.32; S, 19.30%. Molmasse 332 (massenspektroskop.).

5a wurde auch durch Reduktion von **3a** anstelle von **3c** bei einem Kathodenpotential von -1.8 V gg. SCE dargestellt. (MA 40%; SA 38%).

Pentacarbonyl[bis(methylthio)phenylphosphan]chrom (5b)

Zum Katholyten wurden 1.5 g (3.26 mmol) **3d** und 10 ml (111 mmol) $(\text{CH}_3\text{S})_2$ gegeben. Das Potential der Arbeitselektrode betrug -1.4 V gg. SCE. Der Strom sank nach 17 h von anfangs 40 auf 2 mA ab (Stromdurchsatz 170 mAh).

Die Aufarbeitung erfolgte wie für **7b** beschrieben. Die säulenchromatographische Reinigung von **5b** musste IR-spektroskopisch verfolgt werden, da die Substanz auf der Säule kaum sichtbar ist. Nach der Chromatographie wurde **5b** aus Pentan umkristallisiert, und es entstanden schwachgelbe Nadeln, die bei 20°C am HV getrocknet wurden.

Schmp.: 54°C ; Ausbeute: 0.71 g; (MA 55%; SA 57%).

Gef.: C, 39.49; H, 2.81; Cr, 13.16; O, 20.38; P, 7.85; S, 16.36. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{CrO}_5\text{PS}_2$ (394.3) ber.: C, 39.60; H, 2.81; Cr, 13.19; O, 20.29; P, 7.85; S, 16.26%. Mol-Masse 394 (massenspektroskop.).

5b wurden in ähnlichen Ausbeuten (MA: 65%; SA: 70%) durch Einsatz von **3b** anstelle von **3d** dargestellt. Das Kathodenpotential betrug bei sonst gleichen Bedingungen -1.7 V gg. SCE.

Pentacarbonyl(brom-methyl-methylthiophosphan)chrom (7a)

Zum Katholyten wurden 1.43 g (3.59 mmol) **3c** und 10 ml (111 mmol) $(\text{CH}_3\text{S})_2$ gegeben, das Potential der Arbeitselektrode betrug -1.2 V gg. SCE. Der Strom sank nach 18 h von anfangs 22 auf 1.5 mA ab (Stromdurchsatz 80 mAh). Die Aufarbeitung erfolgte wie für **7b**. Die Säulenchromatographie war IR-spektroskopisch zu verfolgen. Aus der ersten Fraktion konnten 170 mg Edukt zurückgewonnen werden. Die zweite Fraktion enthielt das Produkt **7a** und wurde abgezogen. Aus Pentan kristallisierte **7a** in Form von schwachgelben Nadeln aus, die bei -10°C am HV getrocknet wurden. Schmp.: 45°C , Ausbeute 580 mg (MA 50%; SA 53%).

Gef.: C, 23.30; H, 1.73; Br, 20.37 (+1.2% Cl); Cr, 14.22; O, 21.99; P, 8.50; S, 8.74. $\text{C}_7\text{H}_6\text{BrCrO}_5\text{PS}$ (365.1) ber.: C, 23.03; H, 1.66; Br, 21.89; Cr, 14.24; O, 21.91; P, 8.48; S, 8.78%. Mol-Masse 366 (massenspektroskop.).

Pentacarbonyl(brom-methylthio-phenylphosphan)chrom (7b)

Zum Katholyten wurden 1.8 g (3.91 mmol) **3d** und 10 ml (111 mmol) $(\text{CH}_3\text{S})_2$ gegeben. Das Potential der Kathode wurde auf -1.1 V gg. SCE eingestellt. Der Strom fiel nach 18 h von 20 auf 2 mA ab (Stromdurchsatz 110 mAh). Die Aufarbeitung erfolgte wie für **5a** beschrieben. Die erste gelbe Zone wurde eluiert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, wobei **7b** als gelbes Öl zurückblieb. Ausbeute: 1.04 g (MA 62%; SA 59%).

Gef.: C, 34.29; H, 1.96; Br, 17.95; Cr, 12.17; O, 18.60; P, 7.20; S, 7.77.

$C_{12}H_8BrCrO_5PS$ (427.1) ber.: C, 33.74; H, 1.89; Br, 18.71; Cr, 12.17; O, 18.73; P, 7.25; S, 7.51%. Mol-Masse 428 (massenspektroskop.).

Dank

Die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch den Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, sei dankend erwähnt.

Literatur

- 1 H.P. Fritz und R. Bruchhaus, *Electrochim. Acta*, im Druck.
- 2 W. Kuchen und H.G. Beckers, *Angew. Chem.*, 75(1959)576.
- 3 W. Kuchen und W. Grünwald, *Chem. Ber.*, 98(1965)480.
- 4 A.H. Cowley, T.A. Furtsch und D.S. Dierdorf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970)523.
- 5 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103(1981)4587.
- 6 O.S. Huber, Dissertation, T.U. München, 1979.
- 7 H. Matschiner und H. Tanneberg, *Z. Chem.*, 6(1980)218.
- 8 U. Schmidt, *Angew. Chem.*, 87(1975)535 und dort zit. Lit.
- 9 A. Hinke, W. Kuchen und J. Kutter, *Angew. Chem.*, 93(1981)1112.
- 10 H.P. Fritz und W. Kornrumpf, *Liebigs Ann.*, (1978)1416.
- 11 A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(1982)4484 und dort zit.Lit.
- 12 K.M. Bausal, A. Henglein und R.M. Sellers, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 78(1974)569.
- 13 R.E. Dessy, T. Chivers und W. Kitching, *J. Am. Chem. Soc.*, 88(1966)467.
- 14 U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroht, R. Schröder und H.F. Grützmaker, *Chem. Ber.*, 101(1968)1381.
- 15 E. Vincent, L. Verdonk und G.P. Van der Kelen, *J. Mol. Struct.*, 69(1980)33.
- 16 G. Mohr, Dissertation, Technische Universität München, 1978.
- 17 A. Hinke, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1981.