

Preliminary communication

$[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{P}^t\text{Bu}$, EIN PHOSPHINIDENKOMPLEX MIT EXTREMER ^{31}P -TIEFFELDVERSCHIEBUNG

GOTTFRIED HUTTNER, JUTTA BORM und LASZLO ZSOLNAI

Universität Konstanz, Fakultät für Chemie, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. Dezember 1983)

Summary

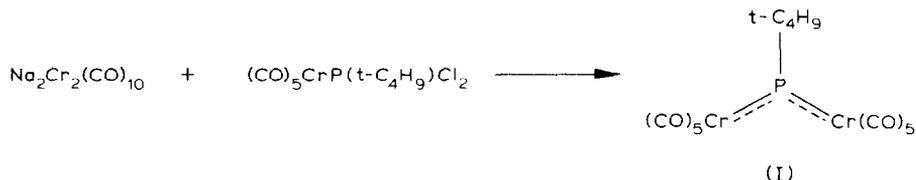
$(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{t-butyl})\text{Cl}_2$ reacts with $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ to give the phosphinidene compound $\text{t-BuP}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (I). The deep blue complex I contains a trigonally planar coordinated phosphorus atom with $\text{Cr}\cdots\text{P}$ 230 pm and $\text{P}-\text{C}$ 190 pm. The intense colour disappears on treatment with Lewis bases under formation of 1/1 adducts. The ^{31}P NMR shift (1362 ppm) of I is well outside the documented range.

Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ wurde erstmals ein Komplex beschrieben [1], in dem ein Phosphinidenfragment RP zwei 16-Elektronen-Fragmente L_nM unter trigonal planarer Koordination des Phosphors bindet. Während die Chemie der elementhomologen Verbindungen $\text{RX}[\text{ML}_n]_2$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) inzwischen intensiv bearbeitet wurde [2], ist bisher kein weiterer Phosphiniden-Komplex $\text{RP}[\text{ML}_n]_2$ bekannt geworden.

Wir fanden, dass die bei der Synthese von Arsiniden- und Stibiniden-Komplexen bewährte reduktive Enthalogenierung [2] von RXHal_2 mit Dinatriumdecacarbonyl-Dimetallaten der VI. Nebengruppe für $\text{X} = \text{P}$ zwar zu den entsprechenden Phosphinidenkomplexen $\text{RP}[\text{M}(\text{CO})_5]_2$ führt, dass jedoch die Abtrennung reiner Phosphiniden-Komplexe aus den Reaktionsgemischen sehr schwierig ist. Eine wesentliche Verbesserung dieser Synthesemethode ergibt sich bei Verwendung von $(\text{CO})_5\text{CrPRCl}_2$ als Halogenphosphan-Edukt, dennoch sind auch hier die primär gebildeten Phosphiniden-Komplexe in der Regel labil und reagieren z.B. im Fall von $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ zu drei- und zweikernigen Diphosphen-Komplexen weiter [3]. Nur mit sperrigen Substituenten wie *t*-Butyl, Cyclohexyl führt diese Reaktionsweise zur Isolierung analysenreiner kristalliner Phosphiniden-Komplexe.

Wir berichten hier über die Darstellung von $\text{t-BuP}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (I).

Die Verbindung I entsteht bei der Umsetzung der Edukte in THF zunächst als

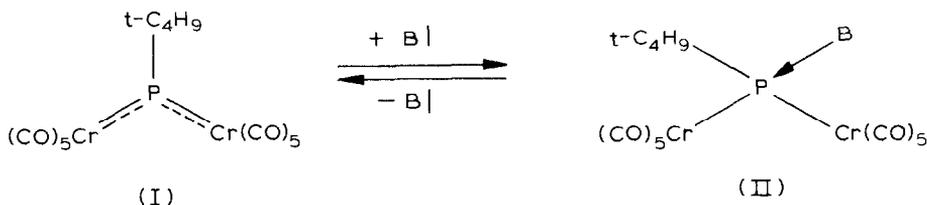


gelbes THF-Addukt, aus dem sie durch Entfernen von THF im Vakuum freigesetzt wird. Filtration über Kieselgur und Umkristallisieren aus n-Pentan liefert I als metallisch glänzenden, tiefblauen kristallinen Festkörper.

Das IR-Spektrum von I weist im $\nu(\text{CO})$ -Bereich das gleiche Bandenmuster auf wie der t-Butylarsiniden-Komplex $\text{t-BuAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [2], wobei die Banden von I ca. 3 cm^{-1} kurzweilig verschoben sind. Die Anzahl der Banden weist wie dort auf das Vorliegen mehrerer rotamerer Formen hin. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweist mit dem Auftreten eines Dubletts bei $\delta 2.0 \text{ ppm}$ mit $J(\text{PH}) 11.4 \text{ Hz}$ das Vorliegen einer phosphorständigen t-Butyl-Gruppe.

Im EI-Massenspektrum werden neben dem Peak für das Molekülion M^+ Signale für sämtliche Decarbonylierungsstufen $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-10$) beobachtet. Das intensivste Fragmentensignal findet man für Cr_2PH^+ ($I_{\text{rel}} = 100$, $m/e = 136$), demgegenüber Cr_2P^+ ($m/e = 135$) nur mit der rel. Intensität $I_{\text{rel}} = 40$ auftritt. Signale für C_4H_9^+ und C_3H_5^+ belegen die Abspaltung der t-Butyl-Gruppe.

Das Elektronenspektrum zeigt das für Phosphiniden-[1], Arsiniden- und Stibiniden-Komplexe [2] charakteristische Bandenmuster mit der farbgebenden intensiven langwelligen Absorption bei $\tilde{\nu} = 16200 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon 9000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die ebenso für solche Komplexe charakteristische kürzerwellige Absorption des chromophoren Systems $\text{M} \cdots \text{X} \cdots \text{M}$ findet sich bei $\tilde{\nu} 26000 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon 1900 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Mit Lewis-Basen B| wie THF bildet I Addukte, in denen das Elektronen-defizit am Phosphor nicht mehr durch Metall-Phosphor-Rückbindung, sondern durch Wechselwirkung mit der Lewis-Base ausgeglichen wird.



In den Addukten II ist das chromophore 3-Zentren- 4π -System von I nicht mehr vorhanden, die Komplexe II zeigen gelbe Farbe. Mit THF als Base ist die Reaktion von $\text{I} \rightarrow \text{II}$ ($\text{B}| = \text{THF}$) vollständig reversibel, so dass aus gelben THF-Lösungen von II beim Entfernen des Solvens blaues I quantitativ zurückerhalten wird. In seiner Fähigkeit zur Bildung von Addukten gleicht I damit seinen Elementhomologen $\text{RX}[\text{ML}_n]_2$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$) [4].

Die für I erwartete trigonale planare Koordination am Phosphoratom des t-Butyl-Phosphiniden-Brückenliganden wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Ebene Cr(1), Cr(2), P(1), C(1): max. Abw. 3 pm).

Die beobachteten Cr-P-Abstände liegen am unteren Ende der bislang für diese Elementkombination beobachteten Bindungslängen [5]. Die Phosphor-Kohlenstoffbindung ist mit $190.3(7) \text{ pm}$ vergleichsweise lang [6]. Die beiden

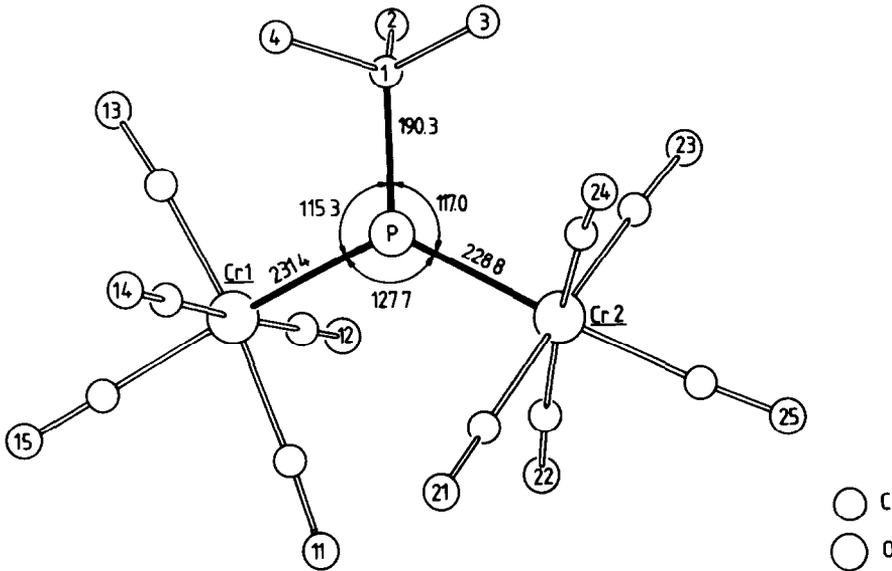


Fig. 1. Die Molekülstruktur von $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ im Kristall (Abstände im pm, Winkel in $^\circ$). (Die Daten sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Nummer 50656 hinterlegt.)

$\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste stehen (Fig. 1) auf Lücke zueinander: Eine Hauptebene des Koordinationsoktaeders an Cr(1) fällt mit der Koordinationsebene des Phosphors annähernd zusammen (Torsionswinkel C(11), Cr(1), P(1), C(1): -170°); für Cr(2) liegt diese Ebene näherungsweise in der idealisierten Spiegelebene des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments, welche den Winkel C(21), Cr(2), C(22) halbiert (Torsionswinkel C(21), Cr(2), P(1), C(1): 130°).

Die ungewöhnliche Koordination des Phosphors in I gibt sich in einer ebenso ungewöhnlichen ^{31}P -NMR-Verschiebung zu erkennen. Mit δ 1362 ppm ist sie mehrere hundert pm grösser als die höchsten bisher beobachteten Werte [7].

Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter N_2 als Schutzgas in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Kieselgur: Riedel de Haen. IR-Spektrum: Zeiss, IMR 40, CaF_2 -Küvetten, Lösungsmittel n-Pentan. ^{31}P -NMR-Spektrum [8]: Bruker AM 400, CD_2Cl_2 , 253 K, 85% H_3PO_4 mit $\delta(\text{P}(\text{OMe})_3)$ 139 ppm. ^1H -NMR-Spektrum: Multikernspektrometer Bruker WP 80 FT, CDCl_3 , TMS (ext.). Massenspektrum: Finnigan (Varian) MAT 112 S. UV-Spektrum: Philips SP 8-500, Lösungsmittel Toluol.

500 mg $(\text{CO})_5\text{CrP}(t\text{-butyl})\text{Cl}_2$ [9] (1.42 mmol) in 20 ml THF werden mit einer Lösung von 620 mg $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ [10] (1.44 mmol) in 100 ml THF versetzt und 18 h bei 20°C gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags über 2 cm Kieselgur (Fritte 3 cm ϕ) wird die orange-gelbe Reaktionslösung bei 20°C und 10^{-2} mbar zur Trockne eingengt. Mit dem Entfernen der letzten Lösungsmittelanteile nimmt das orangefarbene Produkt zunehmend dunkelgrüne Farbe an. Der feste Rückstand wird in n-Pentan aufgenommen und über Kieselgur (Länge 10 cm, ϕ 2 cm) chromatographiert. Nach einem gelben Vorlauf erhält man $t\text{-BuP}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ als tiefblaue Zone. Lösen in n-Pentan bei

20°C und Abkühlen der Lösung auf -30°C ergibt I in Form metallisch glänzender Nadeln. Ausb. 240 mg (35% bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrP-t-BuCl}_2$). Schmp. 65°C (Zers.). IR: $\nu(\text{CO})$ (n-Pentan) 2085(w), 2030(s), 2006(w), 1985(vs), 1976(s), 1946(m) cm^{-1} . Gef.: C, 34.99; H, 2.20; $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{Cr}_2\text{P}$; Molmasse 472.18. Ber.: C, 35.6; H, 1.91%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 705.
- 2 B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 43, zit. Lit.; U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *ibid.*, 260 (1984) 281. zit. Lit.; J. v. Seyerl und G. Huttner, *ibid.*, 193 (1980) 207.
- 3 J. Borm, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1477.
- 4 J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1407, zit. Lit.; G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber und L. Zsolnai, in Vorbereitung.
- 5 A.J. Carty, N.J. Taylor, A.W. Coleman und M.F. Lappert, *Chem. Commun.*, (1979) 639; G. Huttner und S. Schelle, *J. Organomet. Chem.*, 47 (1973) 383.
- 6 H. Oberhammer, R. Schmutzler und O. Stelzer, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1254; M. Baudler, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 492, zit. Lit. .
- 7 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1451.
- 8 Wir danken Herrn Ing. HTL H. Hohenweger (Fa. Spektrospin AG, Zürich) für die Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums.
- 9 Diplomarbeit H. Lang, Universität Konstanz (1982).
- 10 E. Linder, H. Behrens und S. Birkle, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 165;