

Journal of Organometallic Chemistry, 309 (1986) 307–312
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER MOLEKÜLE

XCVI *. CHROM-, MOLYBDÄN- UND WOLFRAM- PENTACARBONYLKOMPLEXE DES 5-DIPHENYLPHOSPHIN-URACILS

JOCHEN ELLERMANN* und ALFONS A. M. DEMUTH

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1,
D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 11. Februar 1986)

Summary

The reaction of 5-diphenylphosphine-uracil with $M(\text{CO})_5\text{thf}$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$; thf = tetrahydrofuran) yields the novel 5-diphenylphosphine-uracil-pentacarbonylmetal(0) complexes. In each case the phosphorus atom acts as a donor atom. The compounds were characterized by their ^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, IR, Raman and mass spectra.

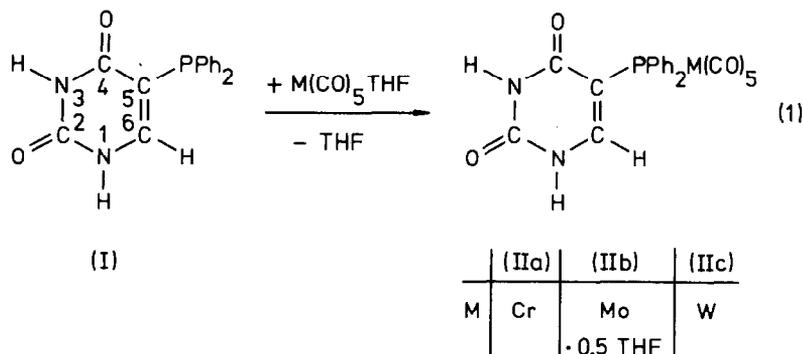
Zusammenfassung

5-Diphenylphosphin-uracil reagiert mit $M(\text{CO})_5\text{THF}$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$; THF = Tetrahydrofuran) zu den neuen 5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonylmetall(0)-komplexen. In jedem Fall fungiert der Phosphor als Donoratom. Die Verbindungen wurden durch ihre ^1H -, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, IR-, Raman- und Massenspektren charakterisiert.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von 5-Diphenylphosphin-uracil [5-Diphenylphosphin-2,4(1*H*,3*H*)-pyrimidindion] (I) [2]. Für die Komplexchemie von I ist es wichtig zu wissen, welches der vorhandenen Heteroatome die beste Donorfähigkeit aufweist. Um dies zu überprüfen, wurde I mit den Pentacarbonyl-tetrahydrofuranmetall-Derivaten der VI. Nebengruppe umgesetzt. Hierzu werden zunächst die Metallhexacarbonyle $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) mit THF unter UV-Bestrahlung in $M(\text{CO})_5\text{THF}$ übergeführt. Das ebenfalls in THF gelöste I lässt man sodann entsprechend Gl. 1 mit den Lösungen von $M(\text{CO})_5\text{THF}$ in THF zu

* XCV. Mitteilung siehe Ref. 1.

IIa-c abreagieren. IIa,c fallen nach Aufarbeiten der Reaktionslösungen als klare, farblose Kristalle an, die am Licht trüb und gelbfarben werden. Sie sollten deshalb unter Lichtausschluss gelagert werden. IIb ist dagegen von Anfang an hellgelb und kristallisiert als THF-Addukt. Der THF-Gehalt ergibt sich analytisch, thermogravimetrisch (gleichzeitig CO-Verlust) und $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch zu 1/2 Mol.



Die relativen Molmassen von IIa,c konnten massenspektrometrisch (FD) durch ihre Molekülionen belegt werden. Für IIb beobachtet man im FD-Spektrum nur das ($M^+-\text{CO}$)-Ion. Von IIa,b konnten keine EI-Massenspektren erhalten werden. Das EI-Massenspektrum von IIc zeigt als grösste Masseneinheit nicht dessen Moleküliön, sondern auch nur das ($M^+-\text{CO}$)-Ion. Weitere Daten der Massenspektren finden sich unter Experimentelles.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IIa-c sind die Signale der NH-Protonen infolge Wasserstoffbrückenbindungen, wohl vorwiegend zum Lösungsmittel (bei IIb auch zum Kristall-THF), stark verbreitert und können deshalb integrationsmässig nicht vollständig erfasst werden. Durch die Koordination des Liganden I an die Metalle erfahren alle CH-Protonensignale (Tab. 1) eine Verschiebung zu tieferem Feld (Entschirmung der Protonen). Die $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren beweisen, dass lediglich das =C(6)-H-Proton stark mit dem P-Donator koppelt.

TABELLE 1

VERGLEICH DER ^1H -, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - UND $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN VON 5-DIPHENYLPHOSPHIN-URACIL (I) MIT DENEN VON 5-DIPHENYLPHOSPHIN-URACIL-PENTACARBONYLCHROM-(0) (IIa), 5-DIPHENYLPHOSPHIN-URACIL-PENTACARBONYLMOLYBDÄN(0) · 0,5 TETRAHYDROFURAN (IIb) UND 5-DIPHENYLPHOSPHIN-URACIL-PENTACARBONYLWOLFRAM(0) (IIc) (^1H : 100 MHz, Aceton- d_6 , δ in ppm, J in Hz, TMS int.; ^{31}P : 40 MHz, Aceton, δ^a in ppm, 85% H_3PO_4 ext.)

Verb.	$^1\text{H-NMR}$					$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR =C(6)-H	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR
	N(3)-H ^b	N(1)-H ^b	C ₆ H ₅	=C(6)-H	³ J(PH)		
I ^c	11.17 s,br,1H	10.93 s,br,1H	7.37 m,10H	6.55 d,1H	3.4	6.55 s,1H	-23.4 s
IIa	12.78 br	10.72 br	7.53 m,10H	7.29 d,1H	7.3	7.29 s,1H	43.3 s
IIb ^{d,e}	10.34 br	10.34 br	7.54 m,10H	7.20 d,1H	7.6	7.20 s,1H	24.6 s
IIc ^d	12.75 br	10.69 br	7.55 m,10H	7.24 d,1H	8.1	7.24 s,1H	8.1 s ^f

^a Negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung. ^b Bei IIa-c nicht vollständig integrierbar, da stark verbreitert. ^c Alle Spektren in DMSO- d_6 . ^d ^{31}P : 109 MHz. ^e THF-Signale: 3.63, 2H, O-CH₂; 1.78, 2H, OCH₂CH₂. ^f Mit Satelliten von ^{183}W ; $J(\text{WP})$ 249 Hz.

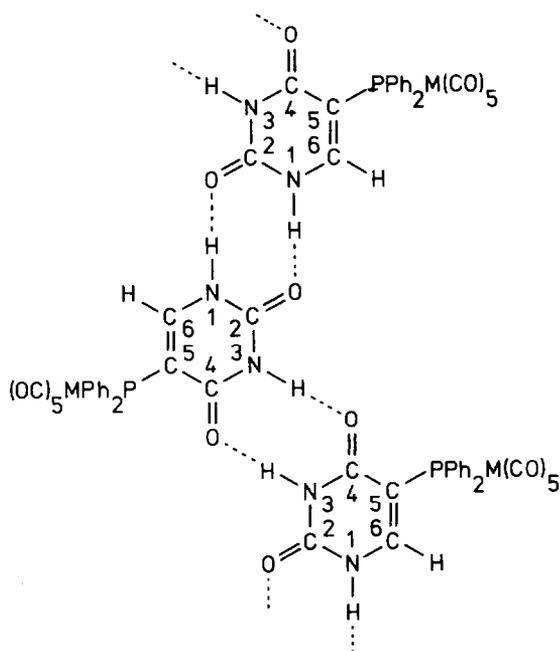


Fig. 1. Strukturvorschlag für IIa-c ($M = \text{Cr, Mo, W}$) im Festzustand.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von IIa-c (40 bzw. 109 MHz; Tab. 1) zeigen erwartungsgemäss jeweils ein Singulett, das gegenüber dem freien Liganden I tieffeldverschoben ist. Die Tieffeldverschiebung ist beim Chromkomplex IIa am stärksten und beim Wolframkomplex IIc am schwächsten [3,4]. Das Singulett von IIc zeigt links und rechts ein Satellitensignal. Dieses mit dem Singulett überlagernde Dublett entsteht durch Kopplung des Phosphors mit dem ^{183}W -Isotop. Die Grösse der Kopplungskonstante ($J(\text{WP})$ 249 Hz) beweist die direkte Koordination des Phosphoratoms an das Metall [4]. Bei einer Kopplung über mehr als eine Bindung [4] (Koordination des Metalls an eines der Sauerstoff- oder Stickstoffatome des Uracilringes) wäre die Konstante um 1–2 Zehnerpotenzen kleiner [4].

Die Schwingungsspektren des 5-Diphenylphosphin-uracils (I) wurden, nach Aussonderung der lagekonstanten Phenyl-Schwingungen [5–7], bereits früher veröffentlicht und zugeordnet [2]. Auf eine erneute Angabe dieser Ligandenbanden kann weitgehend verzichtet werden, zumal bei der Koordination von I an die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen sich diese hinsichtlich Lage und Intensität in den Festkörper-IR- und Raman-Spektren kaum verändern. Dementsprechend kann angenommen werden, dass auch IIa–c im Festzustand in gleicher Weise wie I [2] über Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert sind (Fig. 1). Die IR-Lösungsspektren von IIa–c zeigen für die $\text{PM}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeder (lokale Symmetrie C_{4v}) die zu erwartenden $\nu(\text{CO})$ -Banden (A_1^2, B_1, E, A_1^1 [8]; s. Experimentelles). Das Auftreten der eigentlich IR-inaktiven B_1 -Schwingung kann mit geringfügigen Deformationen der vier äquatorialen CO-Gruppen aus der idealen koplanaren Anordnung heraus erklärt werden [9]. In den Festkörper-IR- und Raman-Spektren von IIa,c spaltet zusätzlich noch die E-Bande auf, so dass die C_{4v} -Symmetrie durch Kristalleffekte weiter erniedrigt wird.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln in N₂-Atmosphäre ausgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren destilliert, getrocknet und mit N₂ gesättigt. 5-Diphenylphosphin-uracil wurde gemäss Ref. 2 dargestellt. Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert. IR-Spektren: Zeiss IMR 16 und 25. Raman-Spektren: Varian Cary 82, Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) der Fa. Spectra Physics. ¹H-NMR-Spektren: JEOL JNM-PS-100. ³¹P-NMR-Spektren: JEOL JNM-PS-100 bzw. JEOL FT-JNM-GX 270. Massenspektren: Varian MAT 212 (IXE-5 Quelle, EI, FD). Thermogravimetrie: Netsch-Simultan-Thermoanalyse 429, als Bezugssubstanz diente reines Al₂O₃.

5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonylchrom(0) (IIa)

375 mg (1.70 mmol) Cr(CO)₆ werden in 85 ml THF unter Rühren 3 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von Cr(CO)₅THF werden direkt 480 mg (1.62 mmol) I, gelöst in 30 ml THF, gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck bis auf 5 ml abdestilliert. Diese werden mit 25 ml CH₂Cl₂ versetzt, filtriert und 16 h bei -24°C aufbewahrt. Es kristallisiert hellgelbes IIa aus, das abfiltriert und mit 10 ml Diethylether gewaschen wird. Zur Umkristallisation löst man IIa in 1–2 ml THF und versetzt mit 5 ml CH₂Cl₂. Die Verbindung kristallisiert analysenrein in farblosen, lichtempfindlichen Kristallen aus. Sie werden mit 5 ml CH₂Cl₂ gewaschen. IIa ist gut löslich in THF und Aceton, kaum löslich in CH₂Cl₂ und CHCl₃ und unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausbeute: 190 mg (24%). Zers. ab ca. 200°C (kontinuierliche Verfärbung). MS (FD, THF, bez. auf ⁵²Cr), *m/z*, 488 [*M*], 460 [*M* - CO]. IR (KBr): ν(NH...O=C) mit ν(CH) Ph u. Ur 3220–2750s-m, br; ν(CO) 2065m-st, 1988m-st, 1941sst + 1928sst + 1913sst, br; ν[C(2)=O] 1723m-st + ν[C(4)=O] 1657m-st + ν(C=C) Ur 1612 m; δ[N(3)H...O=C] 1419s-m; δ(CH) Ur 1336s-m; δ[N(1)H...O=C] 1246s-m; γ(NH...O=C) 855s, br; δ(CrCO) 670m-st, 652m-st cm⁻¹. IR (Aceton): ν(CO) 2065m (A₁), 1991s-m (B₁), 1943sst (E) + 1925Sch (A₁) cm⁻¹. Raman (fest): ν(CH) Ph 3065s, br; ν(CH) Ur 3000ss, br; ν(CO) 2064m, 1983st, 1962s-m, 1930m, 1912s; ν[C(4)=O] 1650s, br + ν(C=C) Ur 1614s-m; δ(CH) Ur 1337m, ν,δ(ring) Ur 787m; ν(CrC) 468st, 424s-m, 392sst; ν(CrP) 191m-st cm⁻¹. Analyse. Gef.: C, 51.69; H, 2.71; N, 5.78. C₂₁H₁₃CrN₂O₇P (488.31) ber.: C, 51.65; H, 2.68; N, 5.74%.

5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonylmolybdän(0) · 0.5 Tetrahydrofuran (IIb)

283 mg (1.07 mmol) Mo(CO)₆ werden in 85 ml THF unter Rühren 2.5 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von Mo(CO)₅THF werden direkt 302 mg (1.02 mmol) I, gelöst in 20 ml THF, gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck bis zur Trockne abdestilliert. Der gelbe Festkörper wird mit 5 ml THF gelöst, die Lösung unter vermindertem Druck auf 2 ml eingengt und mit 10 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 4 h bei -24°C kristallisiert gelbes IIb aus, das abfiltriert und mit 5 ml CH₂Cl₂ gewaschen wird. Zur Umkristallisation löst man IIb in 2 ml THF, engt die Lösung unter vermindertem Druck auf 1 ml ein und versetzt sie mit 7 ml CH₂Cl₂. Nach 4 h bei Raumtemp. fällt IIb analysenrein in hellgelben, lichtempfindlichen Kristallen an, die mit 5 ml CH₂Cl₂ gewaschen werden. IIb ist gut löslich in THF und Aceton, kaum löslich in CH₂Cl₂.

und CHCl_3 und unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausbeute: 240 mg (44%). Zers. ab ca. 170°C (kontinuierliche Verfärbung). Thermogravimetrisch zeigt I**b** bei 97°C die Abspaltung von $1/2$ mol THF, 1 mol CO und anschließende weitere CO-Abspaltung. MS (FD, THF, bez. auf ^{98}Mo), m/z , 506 [$M - \text{CO}$]. IR (KBr): $\nu(\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C})$ mit $\nu(\text{CH})$ Ph u. Ur 3220–2745s-m, br; $\nu(\text{CO})$ 2075st, 1993m-st, 1965Sch + 1932sst, br; $\nu[\text{C}(2)=\text{O}]$ 1720m-st + $\nu[\text{C}(4)=\text{O}]$ 1658m-st + $\nu(\text{C}=\text{C})$ Ur 1611m; $\delta[\text{N}(3)\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}]$ 1420m; $\delta(\text{CH})$ Ur 1332s-m; $\delta[\text{N}(1)\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}]$ 1245s-m + $\delta(\text{CH}_2, \text{THF})$ 1225s-m, br; $\gamma(\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C})$ 855s, br; $\delta(\text{MoCO})$ 607m-st, 584st cm^{-1} . IR (Aceton): $\nu(\text{CO})$ 2075m (A_1^2), 1997s-m (B_1), 1950sst (E) + 1928Sch (A_1^1) cm^{-1} . Raman (fest): $\nu(\text{CH})$ Ph 3084ss, br, 3058s, br; $\nu(\text{CO})$ 2071m, 1983sst, 1953ss, 1924m; $\nu[\text{C}(2)=\text{O}]$ 1719ss, br + $\nu[\text{C}(4)=\text{O}]$ 1640s, br + $\nu(\text{C}=\text{C})$ Ur 1611s-m; $\delta[\text{N}(3)\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}]$ 1416ss; $\delta(\text{CH})$ Ur 1333m; $\nu, \delta(\text{ring})$ Ur 787s-m; $\nu(\text{MoC})$ 432m-st, Sch + 423st, 402m-st, 378s; $\nu(\text{MoP})$ 171m cm^{-1} . Analyse. Gef.: C, 48.63; H, 3.07; N, 4.91. $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{MoN}_2\text{O}_7\text{P} \cdot 0.5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (568.31) ber.: C, 48.61; H, 3.02; N, 4.93%.

5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonylwolfram(0) (I**c**)

480 mg (1.36 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden in 90 ml THF unter Rühren 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ werden direkt 380 mg (1.28 mmol) I, gelöst in 20 ml THF, gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck bis auf 5 ml abdestilliert. Diese werden mit 15 ml CH_2Cl_2 versetzt, filtriert und 3 d bei -24°C aufbewahrt. Die sich bildenden hellgelben Kristalle werden abfiltriert und mit 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Zur Umkristallisation löst man I**c** in 2 ml THF und versetzt mit 5 ml CH_2Cl_2 . Die Substanz fällt analysenrein in farblosen, lichtempfindlichen Kristallen an, die mit 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen werden. I**c** ist gut löslich in THF und Aceton, kaum löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 und unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausbeute: 280 mg (35%). Zers. ab ca. 220°C (kontinuierliche Verfärbung). MS (FD, THF, bez. auf ^{184}W), m/z , 620 [M], 592 [$M - \text{CO}$]. MS (EI, 70 eV, Quellentemp. 100°C , Einlass-temp. 60°C), m/z (Intensität), 592 [$M - \text{CO}$] (0.2), 564 [$M - 2\text{CO}$] (0.3), 536 [$M - 3\text{CO}$] (0.1), 480 [$M - 5\text{CO}$] (1), 402 [$M - 5\text{CO}, -\text{C}_6\text{H}_6$] (0.3), 296 [$M - \text{W}(\text{CO})_5$] (2), 268 [$M - \text{W}(\text{CO})_5, -\text{CO}(\text{Uracil})$] (1), 149 [HNCHCHP-Ph] (2). IR (KBr): $\nu(\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C})$ mit $\nu(\text{CH})$ Ph u. Ur 3220–2745s-m, br; $\nu(\text{CO})$ 2070m-st, 1984m-st, 1940st, Sch + 1925sst + 1905st, Sch, br; $\nu[\text{C}(2)=\text{O}]$ 1720m-st + $\nu[\text{C}(4)=\text{O}]$ 1655m-st + $\nu(\text{C}=\text{C})$ Ur 1610m-st; $\delta[\text{N}(3)\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}]$ 1417m; $\delta(\text{CH})$ Ur 1334m; $\delta[\text{N}(1)\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}]$ 1244m; $\gamma(\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C})$ 855s-m, br; $\delta(\text{WCO})$ 596m, 573m-st cm^{-1} . IR (Aceton): $\nu(\text{CO})$ 2075m (A_1^2), 1988s-m (B_1), 1940sst (E) + 1925Sch (A_1^1) cm^{-1} . Raman (fest): $\nu(\text{CH})$ Ph 3065s, br; $\nu(\text{CH})$ Ur 3005ss, br; $\nu(\text{CO})$ 2074m-st, 1982st, 1963m, 1930m-st, 1907s; $\nu[\text{C}(4)=\text{O}]$ 1654s, br + $\nu(\text{C}=\text{C})$ Ur 1616s-m; $\delta[\text{N}(3)\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}]$ 1422ss; $\delta(\text{CH})$ Ur 1339m; $\nu, \delta(\text{ring})$ Ur 787m; $\nu(\text{WC})$ 451sst, 438Sch + 429sst; $\nu(\text{WP})$ 165m cm^{-1} . Analyse. Gef.: C, 40.68; H, 2.14; N, 4.52. $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_7\text{PW}$ (620.17) ber.: C, 40.67; H, 2.11; N, 4.52%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Hoechst AG Frankfurt/Main danken wir für die Unterstützung und Förderung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

- 1 J. Ellermann und W. Wend, *Nouv. J. Chim.*, im Druck.
- 2 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1165.
- 3 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- 4 M. Baudler, F. Salzer und J. Hahn, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1529 und die dort zit. Lit.
- 5 D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc. (London)* (1956), 1350.
- 6 J. Ellermann und L. Mader, *Spectrochim. Acta A*, 37 (1981) 449.
- 7 J. Ellermann, M. Lietz und K. Geibel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 492 (1982) 122.
- 8 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, S. 98, Edward Arnold Publishers Ltd, London, 1967.
- 9 M. Bigorgne, R. Poilblanc und M. Pankowski, *Spectrochim. Acta A*, 26 (1970) 1217.