

Phosphiniden- und Arsiniden-Komplexe mit Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^{*})-Liganden am Gruppe 15-Element: Synthese und Cp^{*}-Übertragung

Peter Jutzi ^{*} und Rainer Kroos

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. January 1990)

Abstract

Reaction of pentamethylcyclopentadienyl-dihalogeno-phosphanes Cp^{*}PHal₂ with the carbonyl metallates Na₂[M₂(CO)₁₀] gives the phosphinidene complexes [(CO)₅M]₂PCp^{*} (M = Cr (1), Mo (2), and W (3)). Similarly, the arsinidene complexes [(CO)₅M]₂AsCp^{*} (M = Cr (4) and W (5)) can be synthesized. The deep blue compounds 1–5 are air- and moisture-sensitive. Cp^{*} transfer from phosphorus to chromium is observed in the reaction of 3 with (CH₃CN)₃Cr(CO)₃, which finally gives the complex [(CO)₅W]₂PCr(CO)₂Cp^{*} (6) containing a trigonal planar-coordinated η³-P unit. The compounds 1–6 have been characterized by NMR, IR, MS and UV data.

Zusammenfassung

Umsetzung der Pentamethylcyclopentadienyl-dihalogenphosphane Cp^{*}PHal₂ mit den Carbonylmetallaten Na₂[M₂(CO)₁₀] führt zu den Phosphiniden-Komplexen [(CO)₅M]₂PCp^{*} (M = Cr (1), Mo (2) und W (3)). Analog werden die Arsiniden-Komplexe [(CO)₅M]₂AsCp^{*} (M = Cr (4) und W (5)) hergestellt. Die tiefblauen Verbindungen 1–5 sind luft- und hydrolyseempfindlich. Eine Cp^{*}-Übertragung vom Phosphor auf das Chrom wird bei der Reaktion von 3 mit (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ beobachtet, die letztlich zu dem Komplex [(CO)₅W]₂PCr(CO)₂Cp^{*} (6) führt, der eine trigonal planar-koordinierte η³-P-Einheit enthält. Die Verbindungen 1–6 werden durch NMR-, IR-, MS und UV-Daten charakterisiert.

Einleitung

Die Entdeckung von μ₂-Phosphiniden- und μ₂-Arsiniden-Komplexen geht zurück auf Arbeiten aus der Gruppe um Huttner [1,2]. Die stürmische Weiterentwicklung auf diesem Gebiet hat ihren Niederschlag unter anderem in mehreren Übersichts-

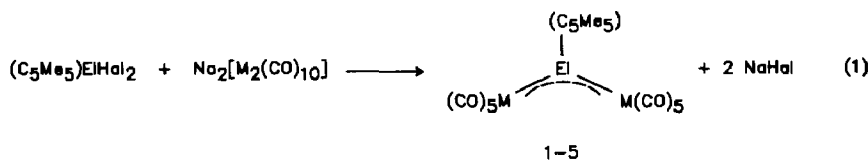
artikeln gefunden [3–6]. Verbindungen aus dieser Substanzklasse zeichnen sich aus durch ein Phosphor- oder Arsenatom, welches durch zwei Übergangsmetall-Einheiten und einen weiteren organischen oder anorganischen Liganden trigonal planar koordiniert wird $[(L_nM)_2ElR]$. Zwischen den Metallzentren und dem Gruppe 15-Element liegt ein Allyl-Anion-artiges π -System vor (3-Zentren - 4π -System).

In der Chemie von Diphosphenen [7,8], Phosphaarsenen [7,8], Phosphaalkenen [9], Iminophosphanen [10] und Cyclopolyphosphanen [11] spielt der Pentamethylcyclopentadienyl(Cp^*)-Ligand eine besondere Rolle. Die Sperrigkeit dieses Liganden sorgt in vielen Fällen für eine gewisse kinetische Stabilisierung; des weiteren lässt sich die Funktionalität dieses Liganden [12] ganz verschiedenartig nutzen. So reagieren beispielsweise die Cp^* -P-Systeme mit reaktiven Übergangsmetall-Komplexen derart, dass neue Phosphor-Übergangsmetall-Bindungen geknüpft werden und der Cp^* -Ligand vom Phosphor an das Übergangsmetall wandert [8–11].

Wir waren deshalb sehr daran interessiert, die Rolle des Cp^* -Liganden auch in der Phosphiniden- und Arsiniden-Chemie zu untersuchen. Im folgenden beschreiben wir die Synthese einiger Cp^* -substituierter Komplexe und eine Reaktion, die eine Cp^* -Übertragung beinhaltet und einen neuen Zugang zu Komplexen mit nacktem trigonal planar koordinierten Gruppe 15-Element eröffnet.

Synthesen

In Anlehnung an die von Huttner entwickelte Methode werden Cp^* -dihalogensphosphane nach Gl. 1 mit entsprechenden Carbonylmetallaten der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram umgesetzt. Hierbei entstehen in mässigen Ausbeuten die gewünschten Phosphiniden-Komplex 1–3. Ganz analog entstehen aus Cp^* -dichlorarsan und den Carbonylmetallaten von Chrom und Wolfram die entsprechenden Arsiniden-Komplexe 4 und 5 (Gl. 1), ebenfalls in nur mässigen Ausbeuten.



| Verb. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|-------|-------|-------|----|----|
| El | P | P | P | As | As |
| M | Cr | Mo | W | Cr | W |
| Hal | Cl/Br | Cl/Br | Cl/Br | Cl | Cl |

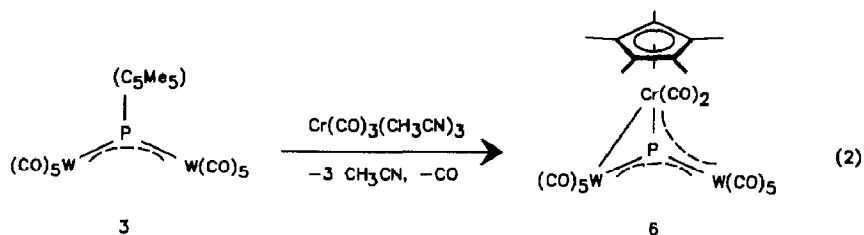
In aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen lösen sich die Verbindungen 1–5 mit extrem intensiver blauer bis blau-violetter Farbe. In Tetrahydrofuran als Lösungsmittel entstehen gelbe Addukte. Die Addukt-Bildung ist reversibel: Beim Abdampfen der Lösungsmittel im Vakuum bilden sich die blauen Komplexe zurück.

Die Verbindungen 1–5 sind luft- und hydrolyseempfindlich. Im Unterschied zu den meisten bisher bekannten Komplexen dieses Typs lassen sie sich nicht chromatographisch reinigen. Beim Auftragen auf das Säulenmaterial zersetzen sich die Komplexe jeweils umgehend. Eine Reinigung der Substanzen ist deshalb nur durch

wiederholtes Umkristallisieren möglich. Verbindung **2**, der erste Phosphiniden-Komplex des Molybdäns, ist nur kurzfristig stabil. Nach zwei bis drei Stunden bei Raumtemperatur zeigt die Reaktionslösung nicht mehr die für einen Phosphiniden-Komplex typische blaue Farbe. Die Verbindung ist deshalb nur durch ihr ^{31}P -NMR-Spektrum charakterisiert.

In den ^{31}P -NMR-Spektren zeigen alle Phosphor-Verbindungen Resonanzen bei sehr tiefem Feld (**1**: δ 1331; **2**: δ 1307; **3**: δ 1074 ppm), wie man es für Phosphiniden-Komplexe erwartet. Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **1**–**5** geht hervor, dass jeweils schnell fluktuierende σ -gebundene Cp^* -Liganden vorliegen.

Bei der Umsetzung des Wolfram-Komplexes **3** mit Tris(acetonitril)chromtriacarbonyl verschwindet die charakteristische Farbe von **3** innerhalb einiger Stunden; die Reaktionslösung färbt sich bräunlich. Nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erhält man den Komplex **6** mit trigonal planar koordiniertem, nacktem Phosphor in Form von schwarzbraunen, dünnen Nadeln (Gl. 2).



Die Identifizierung von **6** erfolgte aufgrund spektroskopischer und analytischer Daten.

Über Systeme mit nackten Hauptgruppenelementen als trigonal planar gebundenen μ_3 -Brückenliganden ist von Huttner zusammenfassend berichtet worden, [13,14]. Die dort beschriebene und auch röntgenstrukturanalytisch untersuchte Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2\text{P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (**7**) ist mit **6** strukturell vergleichbar. So ähneln sich auch die spektroskopischen Daten von **6** und **7** sehr stark. Beide Komplexe zeigen ^{31}P -NMR-Verschiebungen bei tiefem Feld (**6**: δ 822; **7**: δ 945 ppm). Die ^1H -NMR-Daten sprechen in beiden Fällen für η -gebundene Cyclopentadienyl-Liganden.

Eine nahezu völlige Übereinstimmung weisen die Infrarot-Spektren von **6** und **7** im Bereich der Carbonyl-Schwingungen auf.

Die in Gl. 2 beschriebene Reaktion entspricht insofern den Erwartungen, als sie die schon an anderen Cp^* -P-Systemen gemachten Beobachtungen bestätigt: Bei der Umsetzung mit dem reaktiven Chromkomplex $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ wird unter Abbau der Ligandensphäre am Chrom der Cp^* -Ligand auf das Metall übertragen, wobei sich gleichzeitig eine kovalente Chrom-Phosphor-Bindung ausbildet. Um der Edelgaskonfiguration an den Metallzentren zu genügen, ist in diesem Fall noch zusätzlich die Ausbildung einer kovalenten Wolfram-Chrom-Bindung notwendig. Die hier beschriebene Reaktion zeigt deutlich, dass dem Cp^* -Liganden auch in der Phosphiniden-Chemie eine besondere Rolle zukommt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas und mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. ^1H -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (300 MHz), ext.

TMS. ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AM 300(75.4 MHz), ext. TMS. ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (121.4 MHz), ext. H_3PO_4 . IR-Spektren: Beckman 4250. UV-Spektren: Beckman Acta IV. Massenspektren: Finnigan MAT 311A (EI, 70 eV, Direkteinlass-system). C, H-Analysen: Perkin Elmer 240 Elementaranalysator, Universität Bielefeld; Analytischen Laboratorium Beller, Göttingen. Ausgangsverbindungen: $\text{Me}_5\text{C}_5\text{P}\text{Cl}_2$ [15], $\text{Me}_5\text{C}_5\text{P}\text{Br}_2$ [15], $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ (M = Cr, Mo, W) [16], $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ [17].

Bis(pentacarbonylchrom)pentamethylcyclopentadienylphosphor (1), Bis(pentacarbonylmolybdän)pentamethylcyclopentadienylphosphor (2) und Bis(pentacarbonylwolfram)pentamethylcyclopentadienylphosphor (3)

Zu einer Suspension von 4.0 g $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}] \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ (M = Cr: 1.5 mmol, Mo: 1.3 mmol und W: 1.0 mmol) in 75 ml Petrolether wird eine Lösung der äquimolaren Menge Dihalogenphosphan ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{PX}_2$ (X = Cl oder Br) in 30 ml Petrolether getropft. Es tritt ein rascher Farbwechsel nach tiefblau ein. Im Fall der Molybdän-Verbindung rührt man noch 2 bis 3 Stunden und vermischt die Lösung dann ^{31}P -NMR-spektroskopisch. Die Reaktionsansätze der Chrom- und Wolfram-Verbindungen rührt man noch über Nacht, filtriert, engt ein und lässt bei -20°C kristallisieren. Wiederholtes Umkristallisieren aus Petrolether liefert die reinen Verbindungen.

(C_5Me_5)P[Cr(CO) $_5$] $_2$ (1): Ausbeute 210 mg (25%), Fp. 108°C (Zers.). ^1H -NMR: $\delta = 1.79$ (s); ^{13}C -NMR: $\delta = 14.3$ (s, CH_3), 133.2 (s, Ring-C), 214.7 (CO); ^{31}P -NMR: $\delta = 1331$ (s). MS: m/z (%) = 550 (M^+ , 1), 466 ($M^+ - 3\text{CO}$, 5), 415 ($M^+ - \text{C}_5\text{Me}_5$, 7), 410 ($M^+ - 5\text{CO}$, 2), 382–270 ($M^+ - 6-10\text{ CO}$, 2,8,27,24,36), 358 ($M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$, 3), 135 (C_5Me_5^+ , 22). IR: 2076 (w), 2026 (w), 1962 (s), 1953 (s), 1940 (s) (in n-Hexan). UV: 605 nm (in n-Hexan) [18*]. Gef.: C, 42.94; H, 3.09. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{PO}_{10}\text{Cr}_2$ (550.3): Ber. C: 43.65 H: 2.75%. Molmasse: 550 (MS).

(C_5Me_5)P[Mo(CO) $_5$] $_2$ (2): ^{31}P -NMR: $\delta = 1307$ (s).

(C_5Me_5)P[W(CO) $_5$] $_2$ (3): Ausbeute 250 mg (31%), Fp. 103°C (Zers.). ^1H -NMR: $\delta = 1.73$ (s); ^{13}C -NMR: $\delta = 14.5$ (s, CH_3), 132.1 (s, Ring-C), 296.4 (CO); ^{31}P -NMR: $\delta = 1074$ (d, J 177 Hz). MS: m/z (%) = 679 ($M^+ - \text{C}_5\text{Me}_5$, 18), 651–539 ($M^+ - \text{C}_5\text{Me}_5 - 1-5\text{CO}$, 16,19,23,17,14), 355 ($M^+ - \text{C}_5\text{Me}_5 - \text{W}(\text{CO})_5$, 20), 135 (C_5Me_5^+ , 84). IR: 2036 (w), 1974 (s), 1968 (s), 1945 (m), (in n-Hexan). UV: 575 nm (in n-Hexan) [18]. Gef.: C, 30.11; H, 2.11. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{PO}_{10}\text{W}_2$ (814.0) ber.: C, 29.51; H, 1.86%.

Arsen-bis(pentacarbonylchrom)pentamethylcyclopentadienyl (4) und Arsen-bis(pentacarbonylwolfram)pentamethylcyclopentadienyl (5)

Zu einer Suspension von 4.0 g $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}] \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ (M = Cr: 1.5 mmol und W: 1.0 mmol) in 75 ml Petrolether wird eine Lösung der äquimolaren Menge Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)arsan ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{AsCl}_2$ in 30 ml Petrolether getropft. Es tritt ein rascher Farbwechsel nach blauviolett ein. Man rührt noch über Nacht weiter, filtriert, engt ein und lässt bei -20°C kristallisieren. Wiederholtes Umkristallisieren aus Petrolether liefert die reinen Verbindungen.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

$(C_5Me_5)As[Cr(CO)_5]_2$ (4): Ausbeute 190 mg (21%), Fp. 83°C (Zers.). 1H -NMR: $\delta = 1.82$ (s). ^{13}C -NMR: $\delta = 13.7$ (s, CH_3), 133.1 (s, Ring-C), 211.7, 214.7 (CO). MS: m/z (%) = 459 ($M^+ - C_5Me_5$, 30), 431–179 ($M^+ - C_5Me_5 - 1-10CO$, 17,14,16,12,9,5,8,11,9,13), 135 ($C_5Me_5^+$, 80). IR: 2080 (w), 2019 (w), 1995 (m), 1980 (s), 1971 (s), 1945 (s) (in n-Hexan). UV: 625 nm (in n-Hexan) [18*]. Gef.: C, 39.34; H, 2.27. $C_{20}H_{15}AsO_{10}Cr_2$: (594.3) ber.: C, 40.42; H, 2.54%.

$(C_5Me_5)As[W((CO)_5)_2]$ (5): Ausbeute 200 mg (23%), Fp. 95°C (Zers.). 1H -NMR: $\delta = 1.71$ (s). ^{13}C -NMR: $\delta = 13.9$ (s, CH_3), 132.5 (s, Ring-C), 196.5, 196.9 (CO). MS: m/z (%) = 723 ($M^+ - C_5Me_5$, 44), 695–443 ($M^+ - C_5Me_5 - 1-10CO$, 25,37,38,34,18,22,16,12,8,8), 135 ($C_5Me_5^+$, 100). IR: 2080 (m), 2040 (s), 2000 (s), 1975 (s), 1956 (s), 1943 (s) (in n-Hexan). UV: 575 nm (in n-Hexan) [18*]. Gef.: C, 27.09; H, 1.87. $C_{20}H_{15}AsO_{10}W_2$ (858.0) ber.: C, 28.00; H, 1.76%.

Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)chrom-bis(pentacarbonylwolfram)phosphor (6)

Zu einer Lösung von 1.5 g (1.8 mmol) $(C_5Me_5)P[W(CO)_5]_2$ (3) in 20 ml Toluol gibt man 750 mg (2.9 mmol) in 10 ml Toluol suspendiertes $Cr(CO)_3(CH_3CN)_3$ und rührt 24 h bei Raumtemperatur, wobei sich das Reaktionsgemisch bräunlich verfärbt. Man zieht die Lösung auf Florisil, trocknet bis zur Rieselfähigkeit und chromatographiert an Al_2O_3 basisch. Mit Toluol erhält man eine braune Fraktion. Kristallisation der eingeeengten Fraktion liefert 350 mg (21%) 6, Fp. 89°C (Zers.).

1H -NMR: $\delta = 1.71$ (s), ^{13}C -NMR: $\delta = 10.6$ (s, CH_3), 104.2 (s, Ring-C), 199.6, 211.6, 214.8, 215.0 (CO). ^{31}P -NMR: $\delta = 822$ (d, J 159 Hz), MS: m/z (%) = 759 ($M^+ - C_5Me_5 - CO$, 0.3), 756 ($M^+ - C_5Me_5 - P$, 0.7), 728 ($M^+ - C_5Me_5 - P - CO$, 1), 700 ($M^+ - C_5Me_5 - P - 2CO$, 1), 376 ($M^+ - C_5Me_5 - P - 2CO - W(CO)_5$, 1), 406 ($W(CO)_5PCr^+$, 0.2), 378–266 ($W(CO)_5PCr^+ - 1-5 CO$, 0.2, 2, 0.6, 2, 5), 324 ($W(CO)_5^+$, 1), 135 ($C_5Me_5^+$, 40). IR: 2078 (s), 2050 (s), 2000–1900 (br, s), darin 1983 (sh), 1941 (sh). Gef.: C, 40.53; H, 1.98. $C_{32}H_{15}PO_{12}W_2Cr$ (922.0) ber.: C, 41.69; H, 1.64%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 G. Huttner, H.D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 714; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 705.
- 2 G. Huttner, H.G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 454; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 433.
- 3 G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Rev.*, 19 (1986) 406.
- 4 G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585.
- 5 A.M. Arif, A.H. Cowley, W.C. Norman, A.G. Orpen, M. Pakulski, *Organometallics*, 7 (1988) 309.
- 6 G. Huttner, K. Knöll, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 765; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 743.
- 7 P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) C18.
- 8 P. Jutzi, U. Meyer, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 559.
- 9 D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia*, 39 (1985) 277.
- 10 D. Gudat, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 10.
- 11 P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1399.
- 12 P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.*, 6 (1987) 123.

- 13 G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 331.
- 14 G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585.
- 15 P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 222.
- 16 E. Lindner, H. Behrens, S. Birkle, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1988) 165.
- 17 G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- 18 Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ϵ wegen der Zersetzlichkeit der Substanz unter den Messbedingungen nicht möglich.