

[(Carbonylmethylen)- und (Thiocarbonylmethylen)triphenylphosphoran]-Komplexe von Metallen der VI. Nebengruppe

Ekkehard Lindner* und Heinz Berke

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 5. Dezember 1973

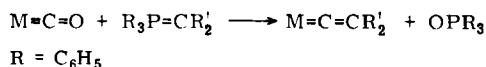
Neuartige Ylid-Komplexe des Typs $(OC)_5M-C[P(C_6H_5)_3]CE$ ($E = O$; $M = Cr$ (**3a**), **Mo** (**3b**), **W** (**3c**); $E = S$; $M = Cr$ (**4a**), **Mo** (**4b**), **W** (**4c**)) erhält man gemäß Gl. (1) durch Einwirkung von $(C_6H_5)_3PC_2E$ ($E = O$ (**1a**); S (**1b**)) auf $(OC)_5MCH_3CN$ ($M = Cr$ (**2a**), **W** (**2c**)) bzw. $Mo(CO)_6$ (**2b**). **3c** gibt bei der Thermolyse gemäß Gl. (3) $(OC)_5WP(C_6H_5)_3$ und C_2O , welches mit Cyclohexen (**5**) entsprechend Gl. (4) zu 7,7'-Spirobinorcaran (**6**) weiterreagiert. Bei der Umsetzung von **3c** mit S_6 gemäß Gl. (5) entsteht der bis jetzt noch unbekannt Carbenkomplex $(OC)_5W-CP(C_6H_5)_3-S_2CO$ (**7**). Die neu dargestellten Ylid- und Carbenkomplexe werden anhand ihrer IR-, Raman- und Massen-Spektren untersucht.

(Carbonylmethylene)- and (Thiocarbonylmethylene)triphenylphosphorane Complexes of Group VI Metals

Novel ylide complexes of the type $(OC)_5M-C[P(C_6H_5)_3]CE$ ($E = O$; $M = Cr$ (**3a**), **Mo** (**3b**), **W** (**3c**); $E = S$; $M = Cr$ (**4a**), **Mo** (**4b**), **W** (**4c**)) are obtained according to equation (1) by reaction of $(C_6H_5)_3PC_2E$ ($E = O$ (**1a**); S (**1b**)) with $(OC)_5MCH_3CN$ ($M = Cr$ (**2a**), **W** (**2c**)) or $Mo(CO)_6$ (**2b**). Thermolysis of **3c** yields $(OC)_5WP(C_6H_5)_3$ and C_2O according to equation (3). C_2O reacts with cyclohexene (**5**) as shown in equation (4) to give 7,7'-spirobinorcarane (**6**). The hitherto unknown carbene complex $(OC)_5W-CP(C_6H_5)_3-S_2CO$ (**7**) is formed by the reaction of **3c** with S_6 according to equation (5). The newly prepared ylide and carbene complexes are discussed on the basis of their i. r., Raman, and mass spectra.

Die bisher bekannten Umsetzungen von Phosphor-yliden mit Metallcarbonylen lassen sich prinzipiell nach zwei Reaktionstypen einteilen:

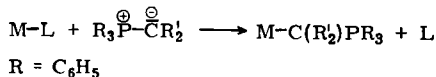
1. Gemäß dem Schema



können Wittig-analoge Reaktionen mit endständigen Carbonylgruppen beobachtet werden¹⁻⁵), wobei sich z. T. auch Intermediäraddukte der Wittig-Reaktion aus Metallcarbonyl und Ylid isolieren lassen¹⁻⁴).

- 1) W. C. Kaska, D. K. Mitchell und R. F. Reichelderfer, J. Organomet. Chem. **47**, 391 (1973).
- 2) W. C. Kaska, 5. Intern. Conference on Organometallic Chemistry, Moskau, UdSSR., August 1971.
- 3) D. K. Mitchell, W. D. Korte und W. C. Kaska, J. C. S. Chem. Commun. **1970**, 1384.
- 4) A. Greco, J. Organomet. Chem. **43**, 351 (1972).
- 5) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

2. Außerdem ist eine Ligandenverdrängung durch das Ylid möglich, in deren Verlauf das zum Phosphor α -ständige C-Atom eine σ -Donorfunktion übernimmt⁶⁻¹⁰:



Eine gewisse Sonderstellung nehmen die Cyclopentadienyl-ylidkomplexsysteme ein¹¹), da hier π -Elektronen die Donorfunktion übernehmen.

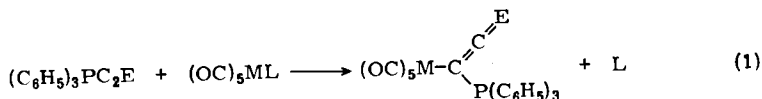
Die bisher untersuchten, als σ -Donatoren reagierenden Phosphorane waren am verknüpfenden C-Atom annähernd sp³-hybridisiert. Bei Yliden mit sp²-Hybriden und damit verminderter Basizität ist der Verlauf der Reaktionen mit Metallcarbonylen nicht ohne weiteres abzuschätzen.

Nachdem zahlreiche Phosphor-ylidkomplexe wegen ihrer Labilität zu interessanten Umlagerungsreaktionen befähigt sind^{10,12,13}), haben wir die Reaktivität von (Carbonylmethylen)- und (Thiocarbonylmethylen)triphenylphosphoran gegenüber Metallcarbonylssystemen der VI. Nebengruppe eingehend untersucht. Die Ylide (C₆H₅)₃PC₂E (E = O¹⁴, S¹⁵) lassen nach den möglichen Resonanzstrukturen auf einen P—C—C-Bindungswinkel zwischen 120 und 180° schließen. Für E = O ergab die Röntgenstrukturanalyse einen diesbezüglichen Winkel von 145.5°¹⁵).

Resultate und Diskussion

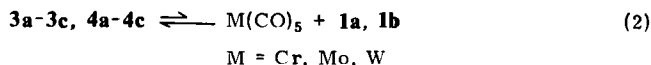
Bei der Einwirkung von (Carbonylmethylen)- bzw. (Thiocarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**1a** bzw. **1b**) auf die Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe beobachtet man keine Wittig-analogen Reaktionen, sondern wegen der zu geringen Basizität von **1a** und **1b** ausschließlich CO-Substitution. Präparativ ist jedoch nur im Falle des Molybdäns die Verwendung von Mo(CO)₆ (**2b**) erfolgreich. Da die Initiierung der CO-Eliminierung bei Cr(CO)₆ und W(CO)₆ Bedingungen erfordert, unter denen sich die Endprodukte bereits zersetzen, lag es nahe, insbesondere zur Erzielung höherer Ausbeuten, von den labilen, photochemisch leicht zugänglichen Acetonitrilkomplexen (OC)₅MNCCH₃ (M = Cr (**2a**); W (**2c**))¹⁶ auszugehen:

- 6) W. Hieber, E. Winter und E. Schubert, Chem. Ber. **95**, 3070 (1962).
- 7) H. Bock und H. tom Dieck, Z. Naturforsch. **21B**, 739 (1966).
- 8) K. A. O. Starzewski, H. tom Dieck, K. D. Franz und F. Hohman, J. Organomet. Chem. **42**, C 35 (1972).
- 9) F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, Isr. J. Chem. **10**, 293 (1972).
- 10) F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. O. Fischer, Angew. Chem. **84**, 679 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 643 (1972).
- 11) J. C. Kotz und D. G. Pedrotty, J. Organomet. Chem. **22**, 425 (1970); D. Cashman und F. Lalor, ebenda **32**, 351 (1971); J. C. Kotz und C. D. Turnipseed, J. C. S. Chem. Commun. **1970**, 41.
- 12) H. Alper und R. A. Partis, J. Organomet. Chem. **44**, 317 (1972).
- 13) H. Berke und E. Lindner, Angew. Chem. **85**, 668 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 667 (1973).
- 14) G. H. Birum und C. N. Matthews, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3842 (1968).
- 15) C. N. Matthews und G. H. Birum, Tetrahedron Lett. **1966**, 5707.
- 16) W. Strohmeier und K. Gerlach, Z. Naturforsch. **15B**, 622 (1960); W. Strohmeier und G. Schönauer, Chem. Ber. **94**, 1346 (1961).



	E	M \ L	CH ₃ CN	CO	M \ L	O	S
1a	O	Cr	2a		Cr	3a	4a
1b	S	Mo		2b	Mo	3b	4b
		W	2c		W	3c	4c

Die Ylidkomplexe des Molybdäns, **3b** und **4b**, sind, besonders in Lösung, wesentlich labiler als die entsprechenden Chrom- (**3a**, **4a**) und Wolframderivate (**3c**, **4c**). **3a** bis **3c** und **4a**–**4c** sind nicht sublimierbar und lösen sich in allen organischen Solventien außer Petroläther. Sie zersetzen sich abgestuft nach Zentralmetall und Phosphorliganden in Lösung ziemlich schnell. Die Stabilitätsabnahme folgt der häufig beobachteten Reihe $W > Cr \gg Mo$, wobei sich die Thioverbindungen **4a**–**4c** wiederum als instabiler erweisen als **3a**–**3c**. **3c** zersetzt sich beispielsweise in CCl_4 erst oberhalb $50^\circ C$, **4b** dagegen bereits weit unterhalb Raumtemperatur. Den Zerfall begünstigen halogenierte und stärker polare Lösungsmittel, wie THF, DMF oder CH_3OH , wobei sich unter Luftausschluß die Hexacarbonyle $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) bzw. die entsprechenden lösungsmittelsubstituierten Pentacarbonylmetallderivate bilden, was sich IR-spektroskopisch leicht verfolgen läßt. So verschwinden beispielsweise in CCl_4 bei $35^\circ C$ die charakteristischen Banden von **3b** im 5μ -Bereich mit einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 43.5$ min, während bei 1985 cm^{-1} eine neue Absorption auftaucht, welche der dreifach entarteten C–O-Valenzschwingung (T_{1u}) von **2b** entspricht. In THF treten neben der CO-Bande von **2b** auch die Absorptionen für $Mo(CO)_5THF$ ($\nu(C-O)$: 2068 s (A_1), 1927 sst (E), 1859 m (A_1) (in cm^{-1})) auf. Dieses, von *Kaska*¹⁾ an anderen Ylid-Systemen ebenfalls beobachtete Verhalten von **3a**–**3c** und **4a**–**4c** gegenüber Lösungsmitteln läßt sich durch die Annahme erklären, daß in fast allen Solventien primär eine Dissoziation der Ylidkomplexe stattfindet:



Die $M(CO)_5$ -Fragmente werden entweder durch Lösungsmittelmoleküle stabilisiert, oder es erfolgt unter dem Einfluß der halogenierten Solventien eine CO-Disproportionierung zu **2b** und bisher noch unbekanntem kohlenoxidärmeren Produkten. Die leichte Abspaltbarkeit der Ylidliganden **1a** und **1b** läßt sich zwanglos nach dem Pearson'schen HSAB-Konzept erklären. sp^n -hybridisierte Ylidbasen mit $n \leq 2$, die als hart einzustufen sind, ergeben mit den relativ weichen $M(CO)_5$ -Resten keine stabilen Verbindungen.

Einige charakteristische Eigenschaften von **3a**–**3c** und **4a**–**4c** sind in Tab. 1 einander gegenübergestellt.

Die chemischen Eigenschaften von **1a** und **1b** ändern sich grundsätzlich bei ihrer Koordinierung an die Übergangsmetalle Chrom, Molybdän und Wolfram. So wird

Tab. 1. Einige charakteristische Eigenschaften der Ylidkomplexe 3a–3c und 4a–4c

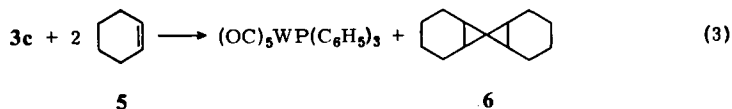
	3a	3b	3c	4a	4b	4c
Farbe	gelb	hellgelb	gelb	orange	gelb	gelborange
Schmp. °C	146 (Zers.)	105 (Zers.)	145 (Zers.)	160 (Zers.)	98 (Zers.)	82–84

beispielsweise bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die in Äther gelösten Komplexe 3a und 3c sowie 4a und 4c keine Veränderung beobachtet. Dies zeigt, daß keine freien basischen Ylidelektronenpaare zur Protonierung mehr zur Verfügung stehen und außerdem die Ketenfunktion denaturiert ist. Die durch Einwirkung von CS₂ auf 1a bekannte Umwandlung¹⁴⁾ in 1b ist im komplexgebundenen Zustand ebenfalls nicht mehr möglich. Wenn auch die osmometrisch bestimmten Molekülmassen der Ylidkomplexe 3a–3c und 4a–4c infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit in Lösung zum Teil zu niedrig ausfallen, so sprechen sie doch für das Vorliegen monomerer Einheiten.

Einen Einblick in die Struktur von 3a–3c und 4a–4c erhält man vor allem aus den Massenspektren. Sie zeigen wegen der relativ hohen Verdampfungstemperaturen (Einlaßtemperatur $t = 100^\circ\text{C}$; Elektronenenergie 50 eV) nur die Zerfallskaskaden von Thermolyseprodukten. Der Molekülpeak tritt in keinem Falle auf. Der Peak mit der höchsten Masse weist jeweils auf das Fragment $[\text{M}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ hin¹⁷⁾. Von hier ausgehend beobachtet man die bekannte schrittweise CO-Abspaltung. Charakteristisch für 3a–3c sind die Peaks bei $m/e = 302$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_2\text{O}]^+$, 301 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_2\text{O} - \text{H}]^+$, 278 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]^+$, 262 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^+$ ¹⁴⁾ und 40 $[\text{C}_2\text{O}]^+$. Bei den Thiocarbonylkomplexen 4a–4c beobachtet man außer den metallhaltigen Fragmenten die Ionen bei $m/e = 318$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_2\text{S}]^+$, 317 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_2\text{S} - \text{H}]^+$, 294 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}]^+$, 262 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^+$, 214 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}]^+$, 56 $[\text{C}_2\text{S}]^+$ und 44 $[\text{CS}]^+$. In allen Massenspektren tritt außerdem der Peak für $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$ auf.

In den Massenspektren von 3a–3c sind besonders die Thermolyseprodukte $\text{M}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und C_2O hervorzuheben. Es lag nun nahe, diese Thermolyse auch in präparativer Hinsicht zu untersuchen. Am geeignetsten hierfür schien 3c, da durch die höhere Stabilität der Wolfram-Ylidbindung die CO-Disproportionierung zurückgedrängt ist.

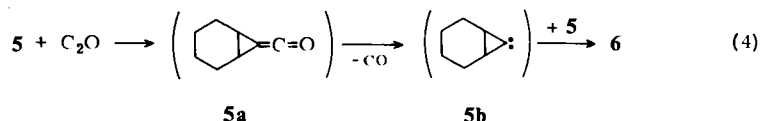
Erwärmt man eine benzolische Lösung von 3c mit dem Carbenfänger Cyclohexen (5) auf 110°C im Einschlußrohr mehrere Stunden, so läßt sich dünnschichtchromatographisch zunächst $\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ analysenrein isolieren. Aus den unpolaren Anteilen der Chromatographie wurde in geringer Ausbeute eine Flüssigkeit isoliert, bei der es sich um das bereits bekannte 7,7'-Spirobinorcaran (6)¹⁸⁾ handelt:



¹⁷⁾ J. Lewis, A. R. Manning, J. R. Miller und J. M. Wilson, J. Chem. Soc. A 1966, 1663.

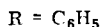
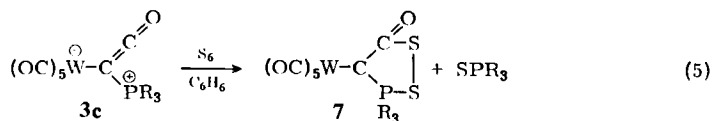
¹⁸⁾ W. R. Moore und H. R. Ward, J. Org. Chem. 21, 2073 (1960).

Für die Bildung von **6** spricht insbesondere das Massenspektrum. Der Molekülpeak erscheint bei $m/e = 176$. Im IR-Spektrum treten keine olefinischen $\nu(\text{C-H})$ - und $\nu(\text{C=C})$ -Absorptionen auf, sondern nur die Banden von aliphatischen C-H- und C-C-Valenzschwingungen. **6** entsteht wahrscheinlich aus dem durch Thermolyse von **3c** gebildeten C_2O und **5** über ein instabiles 1,2-Cyclohexylenketen (**5a**)¹⁹, welches sich unter spontaner CO-Abspaltung in das Carben **5b** umwandelt und so mit überschüssigem **5** zu **6** weiterreagiert:



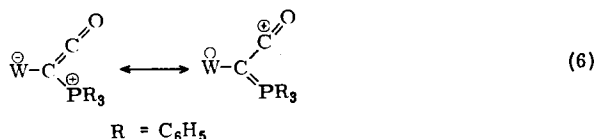
Unklar bleibt jedoch die mechanistische Interpretation der Carbenabspaltung bei **3c**. Denkbar wäre eine einleitende Eliminierung von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ aus **3c** zu dem noch unbekanntem Carbenkomplex $(\text{OC})_5\text{WC}_2\text{O}$. Dies entspräche einer Retroreaktion der von *Fischer et al.*¹⁰ beobachteten Addition von Phosphinen an Carbenkomplexe. Bei den gemäß Gl. (3) gewählten Reaktionsbedingungen würde der postulierte Carbenkomplex $(\text{OC})_5\text{WC}_2\text{O}$ sicherlich ebenfalls thermolysiert werden unter Abgabe von C_2O . Das intermediär freiwerdende $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ addiert sich an $\text{W}(\text{CO})_5$ -Bruchstücke unter Bildung von $(\text{OC})_5\text{WP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Sollten diese Vorstellungen zutreffen, dann müßte die Anwesenheit von Schwefel, am günstigsten in Form des sehr reaktiven S_6 , die Abspaltung von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ erleichtern und außerdem die Bildung phosphin-substituierter Metallcarbonyle verhindern.

Läßt man nun S_6 in benzolischer Lösung bei 80°C auf **3c** einwirken, so erhält man indessen nicht den gewünschten Carbenkomplex $(\text{OC})_5\text{WC}_2\text{O}$, sondern in großer Menge $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und eine orangefarbene, nicht sublimierbare Verbindung, welcher nach chromatographischer Reinigung die Bruttoformel $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{PS}_2\text{W}$ zukommt. Aufgrund der noch zu diskutierenden Massen- und IR-Spektren sowie einer Molekülmasse-Bestimmung handelt es sich um einen bislang unbekanntem Carbenkomplex des Typs **7**:



7, welches formal durch eine Addition von S_2 an das P-C-C-Heteroallylkationssystem entsteht, löst sich gut in allen organischen Solventien außer Petroläther. Das in **3c** komplexgebundene Carbonylmethylenlid geht gemäß Gl. (5) in ein Carben über, welches durch die Bindung an Wolfram stabilisiert wird. Die starke Ladungstrennung der Resonanzstrukturen im Metallylidteil von **3c** gemäß Gleichung (6) wird in **7** aufgehoben, indem die formale positive Ladung von demjenigen C-Atom des Carbens übernommen wird, welches an das Übergangsmetall gebunden ist.

¹⁹ C. Willis und K. D. Bayes, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3203 (1966).



Wenn auch das Massenspektrum wegen der geringen Flüchtigkeit von **7** und der sich daraus ergebenden hohen Einlaßtemperatur ($t = 200^\circ\text{C}$; Elektronenenergie = 70 eV) nur durch Thermolyseprodukte charakterisiert ist, erlaubt dies doch einen Einblick in dessen Struktur. Neben den Fragmentierungsreihen von $\text{W}(\text{CO})_6$ und $(\text{OC})_5\text{WP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹⁷⁾ (welches sich bei der Zersetzung von **7** bildet) treten vor allem für das Carben charakteristische Bruchstücke auf ($m/e = 365$ [(C₆H₅)₃PC₂S₂O – H]⁺ zusammen mit [WP(C₆H₅)₂]⁺ (für ¹⁸³W), 302 [(C₆H₅)₃PC₂O]⁺, 301 [(C₆H₅)₃PC₂O – H]⁺, 294 [(C₆H₅)₃PS]⁺, 262 [(C₆H₅)₃P]⁺, 60 [COS]⁺).

Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Die IR-Spektren der Ylidkomplexe **3a–3c** und **4a–4c** sind im Bereich von 1800–2200 cm⁻¹ im wesentlichen durch 5 (**3a–3c**) bzw. 4 (**4a–4c**) charakteristische Banden gekennzeichnet, welche C–O- und C₂E-Valenzschwingungen entsprechen (vgl. Tab. 2).

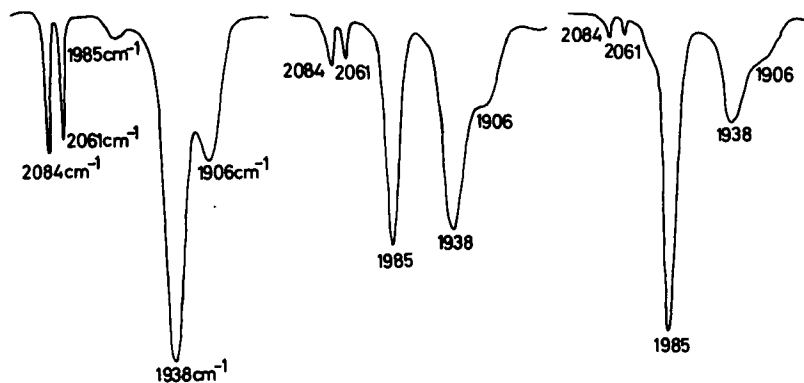
Bei **4a–4c** beobachtet man bei ca. 2150 cm⁻¹ stets noch eine sehr schwache Absorption, die auch im freien Liganden **1b** auftritt und bisher nicht zugeordnet werden konnte. Jeweils 4 Banden sprechen eindeutig für C–O-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung 2A₁ + B₁ + E. Das Auftreten der an sich IR-verbotenen B₁-Schwingung deutet auf eine erhebliche Verzerrung der C_{4v}-Lokalsymmetrie hin. Dies kann vor allem auf die großvolumigen Ylidliganden **1a** bzw. **1b** zurückgeführt werden. Die A₁-Schwingung der zum betreffenden Ylidliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe kann als Sonde für die π-Acceptoreigenschaften von **1a** bzw. **1b** angesehen werden. Aufgrund der langwelligen Lage dieser CO-Bande handelt es sich bei **1a** und **1b** um schlechte π-Acceptoren. Eine mögliche Erklärung dieses zunächst nicht einsichtigen Phänomens ergibt sich aus der Überlegung, daß die in erster Näherung gemäß Gl. (6) als Heteroallylkationsysteme zu betrachtenden Metallylidreste in **3a–3c** und **4a–4c** jeweils am komplexgebundenen C-Atom im leeren, nicht bindenden Molekülorbital eine Knotenebene besitzen, womit keine Überlappung mit Metall-d-Orbitalen möglich ist. Das höchste antibindende, ebenfalls als Acceptor in Frage kommende MO ist für einen Metall-Ligand-Elektronentransfer energetisch zu ungünstig. Negative Ladung wird dadurch vom Metall zur *trans*-ständigen CO-Gruppe übertragen. Ein größerer Unterschied im π-Acceptorvermögen von **1a** und **1b** ist nicht zu erwarten, da nach obiger Überlegung die Symmetrie der nichtbindenden Wellenfunktion beider Ligandensysteme kaum voneinander abweicht.

Wie schon im vorhergehenden Kapitel festgestellt, sind die Komplexe **3a–3c** und **4a–4c** in Lösung besonders labil. Dies wurde bei **3b** IR-spektroskopisch verfolgt (vgl. Abb. 1).

Schon nach kurzer Zeit verschwinden die CO-Banden von **3b** in CCl₄ zugunsten der Absorption der dreifach entarteten C–O-Valenzschwingung (T_{1u}) von **2b**.

Tab. 2. $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{E})$ - und $\nu_{\text{s}}(\text{C}_2\text{E})$ -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Ylide **1a** und **1b** sowie der Ylidkomplexe **3a–3c** und **4a–4c** (E = O, S)

Verbindung	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{E})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_2\text{E})$	Phase
1a		2104 sst 2104 sst	1312 m	Lösg./ CCl_4 fest/KBr
1b		1975 sst	721 st	
3a	2051 st (A_1) 1977 ss (B_1) 1932 sst (E) 1904 st (A_1) 2060 m (A_1) 1977 m (B_1) 1929 sst (E) 1885 st (A_1)	2083 st 2085 m	1310 m	Lösg./ CCl_4 fest/KBr
3b	2061 m–st (A_1) 1985 s (B_1) 1938 sst (E) 1906 st (A_1) 2062 m–st (A_1) 1980 m–st (B_1) 1923 sst (E) 1881 st (A_1)	2084 m–st 2083 m–st	1312 s	Lösg./ CCl_4 fest/KBr
3c	2058 m–st (A_1) 1953 Sch (B_1) 1928 sst (E) 1903 st (A_1) 2061 m (A_1) 1971 m (B_1) 1923 Sch } (E) 1915 sst } 1878 st (A_1)	2084 m–st 2082 m	1311 s	Lösg./ CCl_4 fest/KBr
4a	2056 m (A_1) 1991 m–st (B_1) 1937 sst (E) 1904 m–st (A_1) 2050 m (A_1) 1992 m (B_1) 1925 sst (E) 1898 st (A_1)		724 m	Lösg./ CCl_4 fest/KBr
4b	2058 s (A_1) 1991 m (B_1) 1942 sst (E) 1900 m–st (A_1) 2052 m (A_1) 1989 m (B_1) 1923 sst (E) 1894 st (A_1)		723 m	Lösg./ CCl_4 fest/KBr
4c	2052 s–m (A_1) 1990 m (B_1) 1932 sst (E) 1900 m (A_1) 2045 m (A_1) 1983 s–m (B_1) 1919 sst (E) 1887 st (A_1)		723 m	Lösg./ CCl_4 fest/KBr



a) Nach 0,5 Minuten

b) Nach 33 Minuten

c) Nach 102 Minuten

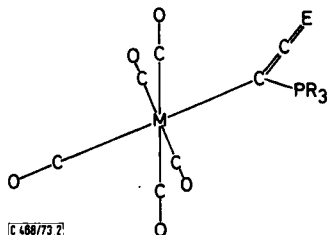
[488/73]

Abb. 1. Zeitabhängige IR-Aufnahmen von **3b** im 5μ -Bereich (Phase: Lösung CCl_4)

Bei **3a–3c** werden die Absorptionen bei ca. 2080 cm^{-1} den antisymmetrischen C_2O -Valenzschwingungen zugeschrieben. Gegenüber **1a** sind sie um etwa 20 cm^{-1} nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Durch die Knüpfung der Metall–C-Bindung in **3a–3c** und dem damit verbundenen Elektronenentzug wird die P–C-Bindungsordnung erniedrigt. $\nu_s(\text{C}_2\text{O})$ absorbiert in allen drei Fällen um 1310 cm^{-1} und ist damit relativ lagekonstant. Nimmt man in den Komplexen **4a–4c** nun ebenfalls eine langwellige Verschiebung von $\nu_{as}(\text{C}_2\text{S})$ gegenüber **1b** an, so werden diese Absorptionen von der intensiven E-Schwingung der jeweiligen Verbindung verdeckt.

Vergleicht man die schon bekannten Spektren der Komplexe $(\text{OC})_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit denjenigen von **4a–4c**, so läßt sich $\nu_s(\text{C}_2\text{S})$ bei $720\text{–}725\text{ cm}^{-1}$ festlegen.

Alle chemischen und spektroskopischen Untersuchungen ergeben für **3a–3c** und **4a–4c** das in Abb. 2 dargestellte Strukturmodell.



[488/73]

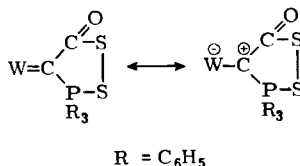
Abb. 2. Strukturmodell der Komplexe $(\text{OC})_5\text{MC}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CE}$
 ($\text{E} = \text{O}$; $\text{M} = \text{Cr}$ (**3a**), Mo (**3b**), W (**3c**); $\text{E} = \text{S}$; $\text{M} = \text{Cr}$ (**4a**), Mo (**4b**), W (**4c**))

Auch im IR-Spektrum des Carbenkomplexes $(\text{OC})_5\text{W}-\text{CP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{S}_2\text{CO}$ (**7**) treten im 5μ -Bereich 4 Banden hoher Intensität auf, die $\text{C}-\text{O}$ -Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $2\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{E}$ entsprechen (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Einige charakteristische IR- und Raman-Frequenzen des Carbenkomplexes 7

$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{S}-\text{S})$	Phase
2078 m (A_1)	1618 m	631 s-m		fest/KBr IR
1985 s-m (B_1)				
1935 sst (E)				Lösg./ CCl_4
1895 st (A_1)				
2068 m (A_1)				
1985 s (B_1)				
1940 sst (E)				
1915 m-st (A_1)	1627 m		528 st	Lösg./THF Festkörper Raman

Dies weist auf starke Verzerrung der C_{4v} -Symmetrie hin. Die Absorptionen sind im Vergleich zu denjenigen von **3c** nach höheren Wellenzahlen verschoben, was auf die besseren π -Acceptoreigenschaften des durch die Reaktion von **3c** mit S_6 entstandenen Carbenliganden schließen läßt:



Während die um 1620 cm^{-1} auftretende starke Bande zweifelsohne auf $\nu(\text{C}=\text{O})$ zurückzuführen ist, schreiben wir diejenige bei 631 cm^{-1} der C-S-Valenzschwingung zu. Im Raman-Spektrum beobachtet man bei 528 cm^{-1} eine sehr intensive Bande, welche der S-S-Gruppierung entspricht. Diese Zuordnung erscheint indessen nicht als völlig gesichert, da im gleichen Bereich auch W-C-O-Deformationsschwingungen zu erwarten sind.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen und für die Überlassung des IR- und Raman-Geräts.

Experimenteller Teil

Bei sämtlichen Versuchen wurde unter Ausschluß von Luftsauerstoff in einer trockenen N_2 -Atmosphäre gearbeitet. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman-IR 12 Doppelstrahl-Spektralphotometer. Die Raman-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Coderg, Modell PH 1, mit einem Helium-Neon-Laser aufgenommen. Zur Vermessung der Massenspektren diente ein Spektrometer der Firma Varian MAT, Modell CH-4B. Die Molekülmasse-Bestimmungen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer durchgeführt.

1) *Allgemeine Darstellung der Komplexe 3a und 3c*: 3 mmol **2a** bzw. **2c** werden mit 3 mmol **1a** in 50 ml siedendem Diäthyläther 3–4 h unter N_2 erhitzt. Man filtriert und extrahiert den Rückstand mit Äther. Nach Abziehen des Äthers ergibt Chromatographie in Benzol

(Al₂O₃-Säule, Akt. III) ein Eluat, das bei vermindertem Druck eingeengt wird. Mit Petroläther im Überschuß bilden sich bei -30°C nadelförmige Kristalle der Ylidkomplexe **3a** bzw. **3c**, die nach Isolierung i. Vak. getrocknet werden.

a) *Pentacarbonyl[(carbonylmethylen)triphenylphosphoran(α-C)]chrom (3a)*: Einwaage 700 mg (3 mmol) Cr(CO)₅CH₃CN (**2a**) und 906 mg (3 mmol) (C₆H₅)₃PC₂O (**1a**). Ausb. 310 mg **3a** (21%).

CrC₂₅H₁₅O₆P (494.4) Ber. Cr 10.52 C 60.74 H 3.06 Gef. Cr 10.70 C 60.98 H 3.02

b) *Pentacarbonyl[(carbonylmethylen)triphenylphosphoran(α-C)]wolfram (3c)*: Einwaage 1095 mg (3 mmol) W(CO)₅CH₃CN (**2c**) und 906 mg (3 mmol) **1a**. Ausb. 545 mg **3c** (29%).

WC₂₅H₁₅O₆P (626.2) Ber. W 29.36 C 47.95 H 2.41

Gef. W 30.20 C 48.20 H 2.49

Mol.-Masse 599 (osmometr. in Benzol)

2) *Pentacarbonyl[(carbonylmethylen)triphenylphosphoran(α-C)]molybdän (3b)*: Nach dem Erhitzen von 2.64 g (10 mmol) Mo(CO)₆ (**2b**) und 3.02 g (10 mmol) **1a** in 50 ml Benzol 4 h unter N₂ auf 80°C, reinigt man **3b** nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation des nicht umgesetzten **2b** i. Hochvak. entspr. 1). Ausb. 650 mg **3b** (12.1%).

MoC₂₅H₁₅O₆P (538.3) Ber. Mo 17.82 C 55.78 H 2.81 Gef. Mo 18.60 C 55.59 H 3.14

3) *Allgemeine Darstellung der Komplexe 4a und 4c*: 3 mmol **2a** bzw. **2c** und 3 mmol **1b** werden 5 h in siedendem Äther zur Reaktion gebracht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird chromatographiert (Al₂O₃-Säule in Benzol/Petroläther 9:1). Das Eluat wird i. Vak. eingedampft, wieder in Äther gelöst, sofort mit Petroläther versetzt und bei -30°C zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle von **4a** bzw. **4c** werden auf einer Fritte (D3) gesammelt und i. Hochvak. getrocknet. Das Umfällen aus Äther/Petroläther muß wiederholt werden.

a) *Pentacarbonyl[(thiocarbonylmethylen)triphenylphosphoran(α-C)]chrom (4a)*: Einwaage 700 mg (3 mmol) Cr(CO)₅CH₃CN (**2a**) und 954 mg (3 mmol) (C₆H₅)₃PC₂S (**1b**). Ausb. 383 mg **4a** (25%).

CrC₂₅H₁₅O₅PS (510.4) Ber. Cr 10.19 C 58.83 H 2.96 S 6.28

Gef. Cr 10.30 C 58.75 H 3.20 S 6.53

Mol.-Masse 479 (osmometr. in Benzol)

b) *Pentacarbonyl[(thiocarbonylmethylen)triphenylphosphoran(α-C)]wolfram (4c)*: Einwaage 1095 mg (3 mmol) W(CO)₅CH₃CN (**2c**) und 954 mg (3 mmol) **1b**. Ausb. 600 mg **4c** (31%).

WC₂₅H₁₅O₅PS (642.3) Ber. W 28.62 C 46.75 H 2.35 S 4.99

Gef. W 29.50 C 46.53 H 2.56 S 4.71

4) *Pentacarbonyl[(thiocarbonylmethylen)triphenylphosphoran(α-C)]molybdän (4b)*: 792 mg (3 mmol) **2b** und 954 mg (3 mmol) **1b** werden in Benzol bei 80°C 30 min zur Reaktion gebracht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels extrahiert man mit Äther/Petroläther (1:1) und dampft das Lösungsmittel i. Vak. so ab, daß die Temp. unter 0°C bleibt. Man nimmt nun mit wenig Äther auf, fällt vorsichtig mit Petroläther und läßt bei -30°C kristallisieren. Der letzte Arbeitsgang des Umfällens muß wiederholt werden. Die gelben Kristalle von **4b** werden auf einer Fritte (D3) gesammelt und nur kurzzeitig bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. **4b** muß bei -10°C aufbewahrt werden. Ausb. 60 mg **4b** (3.6%).

MoC₂₅H₁₅O₅PS (554.4) Ber. C 54.17 H 2.73 S 5.78 Gef. C 54.78 H 3.53 S 5.84

5) *Umsetzung von (OC)₅W-C[P(C₆H₅)₃]CO (3c) mit Cyclohexen (5)*: 1252 mg (2 mmol) **3c** werden mit 15 ml **5** und 5 ml Benzol im Einschlußrohr 7 h auf 110°C erhitzt. Nach dem Öffnen des Reaktionsgefäßes wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Den Rück-

stand chromatographiert man auf einer präparativen Dünnschichtplatte (Kieselgel, 1 mm) in Benzol/Petroläther (1:1). Die Zone bei $R_F = 0.4$ entspricht $(OC)_5WP(C_6H_5)_3$, diejenige bei $R_F = 0.7$ enthält mit $W(CO)_6$ verunreinigtes 7,7'-Spirobinorcaran (6). Deshalb wird nochmals in Petroläther chromatographiert und die Zone bei $R_F = 0.6$ aufgearbeitet. Nach dem Eluieren mit Äther und Einengen bleibt ein farbloser Film zurück, bei dem es sich um 6 handelt, welches IR- und massenspektroskopisch identifiziert wurde.

Pentacarbonyl(triphenylphosphin)wolfram

$WC_{23}H_{15}O_5P$ (585.2) Ber. C 47.13 H 2.58 Gef. C 47.26 H 2.68

IR (Lösg./CCl₄): $\nu(C-O)$ 2073 m (A₁), 1985 (B₁), 1945 cm⁻¹ (E + A₁).

6) $(OC)_5W-CP(C_6H_5)_3-S_2CO$ (7): 626 mg (1 mmol) **3c** werden mit 576 mg (3 mmol) **S₆** auf 80°C in Benzol 1/2 h erhitzt, bis kein **3c** mehr dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden kann. Man filtriert vom Rückstand ab und chromatographiert an einer Al₂O₃-Säule (Akt. III) in Benzol. Bei den abgetrennten Frontsubstanzen handelt es sich um **S₈** und (C₆H₅)₃PS. Das Eluat einer rotorange-farbenen Zone wird eingeeengt und zur Feinreinigung auf einer präparativen Dünnschichtplatte (Kieselgel, 1 mm) aufgetragen (Laufmittel Benzol/Petroläther 3:2). Der rotorange Bereich ($R_F = 0.4$) wird abgeschabt und mit Äther extrahiert, wobei nach dem Abziehen des Äthers 70 mg **7** als Blättchen hinterbleiben. Ausb. 70 mg (10%).

$WC_{25}H_{15}O_6PS_2$ (690.3) Ber. C 43.50 H 2.19 S 9.28 Gef. C 43.79 H 2.31 S 9.46

[468/73]