

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

110. Jahrg. Nr. 3

S. 799–1186

## Neuartige Phosphor-Ylid-Komplexe des Wolframs

Fritz R. Kreißl\* und Walter Held

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 20. Mai 1976

Pentacarbonyl(diarylcarben)-Komplexe von Wolfram **1a–f** reagieren mit Trimethylphosphin bei tiefen Temperaturen unter Bildung von Ylidkomplexen des allgemeinen Typs  $(CO)_5W-[C(aryl)_2P(CH_3)_3]$  **2a–f**. Die Konstitutionen der diamagnetischen, teilweise sehr thermolabilen Verbindungen wurden durch  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren, sowie durch Elementaranalysen gesichert.

### Novel Phosphorus-Ylide Complexes of Tungsten

Pentacarbonyl(diarylcarbene) complexes of tungsten **1a–f** react with trimethylphosphine at low temperatures to form ylide complexes of the general type  $(CO)_5W[C(aryl)_2P(CH_3)_3]$  **2a–f**. The structures of the diamagnetic, partly very thermolabile compounds were elucidated by  $^1H$ -,  $^{13}C$ - and  $^{31}P$  n.m.r. spectroscopy, and by elementary analyses.

Die Darstellung der meisten Ylidkomplexe durch Umsetzung von Phosphor-Yliden mit Übergangsmetallcarbonylen sowie mit Verbindungen zwei- oder dreiwertiger Metalle setzt sowohl beim Ylid selbst als auch beim Ylidkomplex eine beträchtliche Stabilität voraus<sup>1–9</sup>). Hingegen bietet die Reaktion geeigneter Übergangsmetallcarben-Komplexe

<sup>1</sup>) W. Hieber, E. Winter und E. Schubert, Chem. Ber. **95**, 3070 (1962).

<sup>2</sup>) H. Bock und H. tom Dieck, Z. Naturforsch., Teil B **21**, 739 (1966).

<sup>3</sup>) K. A. O. Starzewski, H. tom Dieck, K. D. Franz und F. Hohmann, J. Organomet. Chem. **42**, C 35 (1972).

<sup>4</sup>) F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, Isr. J. Chem. **10**, 293 (1972).

<sup>5</sup>) H. Berke und E. Lindner, Angew. Chem. **85**, 668 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 667 (1973).

<sup>6</sup>) E. Lindner und H. Berke, Chem. Ber. **107**, 1360 (1974).

<sup>7</sup>) D. K. Mitchell und W. C. Kaska, J. Organomet. Chem. **49**, C 73 (1973).

<sup>8</sup>) A. Greco, J. Organomet. Chem. **43**, 351 (1972).

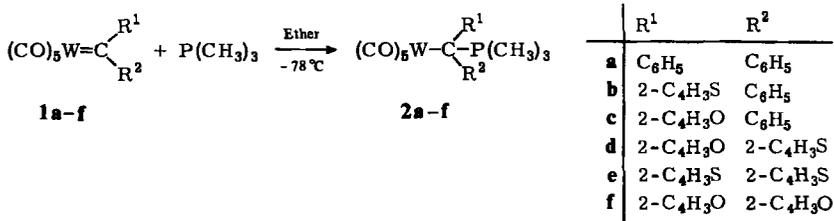
<sup>9</sup>) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2847 (1974).

Chem. Ber. **110**, 799–804 (1977)

mit Phosphinen einen eleganten Weg, unter schonenden Bedingungen Ylid-Liganden am Zentralmetall aufzubauen<sup>10, 11)</sup>.

### Darstellung und Eigenschaften

Die intensiv farbigen, teilweise thermolabilen Pentacarbonyl(diarylcarben)-Komplexe von Wolfram<sup>12, 13)</sup> **1a–f** reagieren mit Trimethylphosphin bei  $-78^{\circ}\text{C}$  sehr rasch unter nucleophiler Addition zu gelben, diamagnetischen Übergangsmetall-Ylidkomplexen.



Die in hohen Ausbeuten entstehenden neuen Komplexe **2a–f** zeigen sowohl in Substanz als auch in Lösung eine zum Teil sehr ausgeprägte Thermolabilität; die vergleichbaren Chromverbindungen, wie z. B.  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ <sup>14)</sup> erweisen sich als noch instabiler. **2a–f** lösen sich gut in Aceton, schlecht hingegen in Ether, Toluol oder Pentan. Sie sind sämtlich luftempfindlich und nur unter Stickstoff längere Zeit haltbar.

### Spektroskopische Untersuchungen

#### a) Infrarotspektren

Für die Wolfram-Ylidkomplexe **2a–f** findet sich im  $\nu\text{CO}$ -Bereich des Lösungsspektrums ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) jeweils ein Absorptionsmuster entsprechend einer  $(\text{CO})_5\text{W}-\text{L}$ -Gruppierung, welches im Vergleich zu dem der Ausgangsverbindungen **1a–f** nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Exakte Frequenzen und Intensitäten der Banden können nicht angegeben werden, da bereits während der Messung bei Raumtemperatur Zersetzung eintritt.

#### b) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-chemischen Verschiebungen der Diaryl-Ylid-Komplexe **2a–f** stehen mit den angenommenen Konstitutionen in Einklang; die Werte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Bei der Diskussion der Spektren wird auf eine genaue Zuordnung der aromatischen Protonensignale verzichtet. Ein Vergleich mit den Ausgangscarben-Komplexen zeigt deutliche Unterschiede. Neben dem Auftreten jeweils eines neuen Signals bei ca. 2.1 ppm, entsprechend der Trimethylphosphingruppe, erscheinen mit Ausnahme von **2a** die

<sup>10)</sup> F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **84**, 679 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 643 (1972).

<sup>11)</sup> F. R. Kreißl und W. Held, *J. Organomet. Chem.* **86**, C 10 (1975).

<sup>12)</sup> C. P. Casey und T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5833 (1973).

<sup>13)</sup> E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 656 (1977).

<sup>14)</sup> F. R. Kreißl und W. Held, unveröffentl. Ergebnisse.

Resonanzen der aromatischen Protonen bei höheren Feldstärken. Durch die Addition des Phosphins an den Carbenkohlenstoff wird dessen ursprünglich stark positiver Charakter beträchtlich vermindert, eine Mesomeriebeteteiligung seitens der aromatischen Ringe tritt zurück und die Protonen erfahren so eine Hochfeldverschiebung.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen der Ylidkomplexe **2a–f** in  $[\text{D}_6]$ Aceton bei  $-30^\circ\text{C}$ . Chemische Verschiebungen in ppm rel.  $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$   $\delta = 2.1$  ppm, Multiplizitäten und rel. Intensitäten in Klammern,  $J$  in Hz

Komplex	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_4\text{H}_3\text{S}/\text{C}_4\text{H}_3\text{O}}$	$\delta \text{P}(\text{CH}_3)_3$	$^2J_{\text{J}_{1\text{P},1\text{H}}}$ von $\text{PCH}_3$
<b>2a</b>	7.45 (m, 10)	1.95 (d, 9)	12.0
<b>b</b>	7.53 (m, 5), 7.15 (m, 3)	2.09 (d, 9)	12.0
<b>c</b>	7.80 (m, 1), 7.38 (m, 5), 6.70 (m, 2)	2.05 (d, 9)	12.8
<b>d</b>	7.55 (m, 2), 7.20 (m, 2), 6.35 (m, 2)	1.95 (d, 9)	12.3
<b>e</b>	7.40 (m, 2), 7.00 (m, 4)	2.10 (d, 9)	12.3
<b>f</b>	7.55 (m, 2), 6.50 (m, 2), 6.20 (m, 2)	1.95 (d, 9)	13.5

Das Signal der *P*-Methylgruppen erscheint infolge einer Kopplung mit dem Phosphorkern als Dublett. Größe der Aufspaltung ( $^2J_{\text{J}_{1\text{P},1\text{H}}} \approx 12$  Hz) und chemische Verschiebung beweisen eindeutig das Vorliegen eines vierfach koordinierten Phosphoratoms positiver Aufladung<sup>15,16</sup> und erlauben die Beschreibung der Verbindungen **2a–f** als Ylidkomplexe.

#### c) $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen stellen bei unseren Verbindungen eine äußerst empfindliche Sonde dar, um die Umwandlung der Carben- in die Ylidkomplexe zu verfolgen (Tab. 2). Das Hauptinteresse beansprucht hierbei das Methylenkohlenstoffatom. Dieses erfährt durch die Umhybridisierung von  $\text{sp}^2$  nach  $\text{sp}^3$  und durch die zusätzlich erfolgte Verminderung des Elektronenmangels infolge der Addition des Donormoleküls  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  eine beträchtliche diamagnetische Verschiebung. Den größten Shiftunterschied zeigt hierbei  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]$  (**2a**) mit  $\delta = 318$  ppm, während die restlichen Änderungen zwischen 285 und 230 ppm liegen.

Beim Auftragen der ppm-Daten der Carbenkohlenstoffatome von **1a–f** gegen die der entsprechenden Methylenkohlenstoffatome von **2a–f** wird ein gewisser linearer Zusammenhang sichtbar. Dieser erweist sich als große Hilfe bei der Zuordnung der Linien, da die Signale der Methylenkohlenstoffatome von **2a–f** infolge eines sehr geringen bis fehlenden Kern-Overhauser-Effektes<sup>17</sup>) und einer zusätzlichen Aufspaltung in Dubletts z. T. schwer auffindbar sind. Die Größe der Phosphorkopplung bewegt sich hierbei im Bereich von 17–29 Hz.

Während die *cis*-ständigen CO-Gruppen ihre Lage nicht wesentlich ändern, wirkt sich die Umwandlung in einen Ylidkomplex beim *trans*-CO-Kohlenstoffatom mit einer diamagnetischen Verschiebung von ca. 10 ppm aus.

<sup>15</sup>) C. E. Griffin und M. Gordon, *J. Organomet. Chem.* 3, 414 (1965).

<sup>16</sup>) H. Dreeskamp, H. Elser und C. Schumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 70, 751 (1966).

<sup>17</sup>) J. H. Noggle und R. E. Schirmer, *The Nuclear Overhauser Effect*, S. 4, Academic Press, New York, London 1971.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Chemische Verschiebungen der Ylidkomplexe **2a**–**f** in  $[\text{D}_6]$ Aceton bei  $-30^\circ\text{C}$ . Chemische Verschiebungen in ppm rel.  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$   $\delta = 206.5$  ppm,  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten in Klammern in Hz

Komplex	$\delta\text{CO}_{\text{trans}}$	$\delta\text{CO}_{\text{cis}}$	$\delta\text{C}_{\text{Aromaten}}$				$\delta\text{W}-\text{C}$	$\delta\text{P}_{\text{CH}_3}$
<b>2a</b>	202.8	201.5	151.6	131.5 (9.8)	128.5	124.8	40.6 (17.1)	13.9 (58.6)
<b>b</b>	202.3	201.2	155.1 (7.3)	131.8 (9.8)	127.2 (4.9)	125.9	33.2 (24.4)	13.6 (58.6)
<b>c</b>	202.6	201.0	154.5	128.3	126.5 (7.3)	123.1	31.4 (26.9)	13.1 (56.2)
<b>d</b>	202.3	200.7	160.3	141.7	126.5 (7.3)	111.7	31.4 (26.9)	13.1 (56.2)
<b>e</b>	202.1	201.0	150.1	128.4	123.4 (4.9)	111.2 (4.9)	25.9 (29.3)	12.1 (58.6)
<b>f</b>	202.7	200.6	163.4	139.6	126.9 (4.9)	110.7	25.9 (29.3)	12.1 (58.6)
			152.2 (9.8)	127.9 (7.3)	124.1 (4.9)	102.8 (7.3)	27.8*) (22.0)	12.8 (56.2)
			157.7 (7.3)	124.6 (7.3)	126.0	123.9	27.8*) (22.0)	12.8 (56.2)
			160.1 (7.3)	139.8	111.1	104.6 (7.3)	24.3 (24.4)	11.8 (58.6)

\*) Dieser Wert wurde in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid gefunden.

Der bei **2a**–**f** stark verringerte Elektronenmangel des Methylen-C-Atoms spiegelt sich in einer Hochfeldverschiebung der aromatischen C-1-Atome wider. Die restlichen aromatischen Kohlenstoffatome bleiben im üblichen Bereich<sup>18,19)</sup> und werden teilweise in Dubletts aufgespalten.

Die bereits aus den Protonenresonanzspektren zu folgernde Vierbindigkeit und positive Aufladung des Phosphoratoms bekräftigen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten mit einer chemischen Verschiebung von 13.9 ppm und einer Kopplungskonstante ( $^1J_{^{31}\text{P},^{13}\text{C}}$ ) von 58.6 Hz für die P-Methylgruppen bei **2a**<sup>20)</sup>.

#### d) $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Für  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]$  (**2f**) wurde zusätzlich ein protonenrauschenkoppeltes  $^{31}\text{P}$ -PFT-Spektrum bei  $-30^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_6]$ Aceton aufgenommen. Das bei  $\delta = 29.0$  ppm gefundene Singulett für die  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe liegt im Bereich von vierfach koordinierten Phosphoratomen<sup>21)</sup>.

#### e) Massenspektren

In den Massenspektren der Komplexe **2a**, **2b** und **2f** finden sich neben den jeweiligen Molekülpeaks die Abspaltungsreihen der fünf Carbonylliganden. Infolge Zersetzung

<sup>18)</sup> C. G. Kreiter und V. Formaçek, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 141 (1972).

<sup>19)</sup> L. J. Todd und J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. **77**, 1 (1974).

<sup>20)</sup> F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4940 (1969).

<sup>21)</sup> H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzw, Chem. Ber. **106**, 1251 (1973).

während der Aufnahme werden zusätzliche Verbindungen wie  $(CO)_5WP(CH_3)_3$  beobachtet.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. D. Sc. h. c. E. O. Fischer für die Bereitstellung wertvoller Institutsmittel, Herrn M. Barth und Herrn G. Jakob für die Durchführung analytischer Untersuchungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Aufnahme der  $^1H$ -NMR-Spektren erfolgte mit 10–15proz. Lösungen an einem Jeol C 60 HL. — Die  $^{13}C$ -NMR- und die  $^{31}P$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker Multikernspektrometer HFX 90 bei 22.63 MHz bzw. 36.43 MHz registriert. — Die Massenspektren wurden an einem Atlas CH 4 Spektrometer mit der Ionenquelle TO 4 Ofen erhalten.

*Darstellung der Verbindungen:* Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na,  $CaH_2$ ,  $P_4O_{10}$ ) und  $N_2$ -gesättigt, **1a**–**f**<sup>13)</sup> und  $P(CH_3)_3$ <sup>22)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt.

1. *Pentacarbonyl{trimethylphosphin-diphenylmethyl}wolfram (2a):* In einem 200-ml-Schlenkrohr werden zu einer Lösung von 0.98 g (2.00 mmol) Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram (**1a**) in 30 ml Ether bei  $-78^\circ C$  unter Rühren 0.50 g (6.57 mmol) Trimethylphosphin gegeben. Hierbei ändert sich die Farbe der Lösung schlagartig von intensiv rot nach hellgelb. Zugleich beginnt sich ein gelber Feststoff abzuscheiden. Durch Zugabe von 100 ml gekühltem Pentan wird die Fällung des Ylidkomplexes **2a** vervollständigt. Anschließend wäscht man 3 mal mit je 100 ml Pentan, dekantiert und trocknet schließlich 10 h i. Hochvak. bei  $-30^\circ C$ . Gelbes Kristallpulver. Ausb. 1.02 g (90%, bez. auf **1a**).

$WC_{21}H_{19}O_3P$  (566.2) Ber. C 44.55 H 3.38 P 5.47 W 32.47  
Gef. C 44.36 H 3.32 P 5.10 W 32.90  
Mol.-Masse 566 (MS, bez. auf  $^{184}W$ )

2. *Pentacarbonyl{trimethylphosphin-[phenyl(2-thienyl)methyl]}wolfram (2b):* Wie bei 1. beschrieben, werden 0.99 g (2.00 mmol) **1b** mit 0.50 g (6.57 mmol) Trimethylphosphin zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle. Ausb. 1.10 g (96%, bez. auf **1b**).

$WC_{19}H_{17}O_3PS$  (572.2) Ber. C 39.88 H 2.99 P 5.41  
Gef. C 39.77 H 3.03 P 5.08 Mol.-Masse 572 (MS, bez. auf  $^{184}W$ )

3. *Pentacarbonyl{trimethylphosphin[(2-furyl)phenylmethyl]}wolfram (2c):* 0.96 g (2.00 mmol) **1c** werden entsprechend 1. mit 0.50 g (6.57 mmol) Trimethylphosphin versetzt und weiterverarbeitet. Nach der Reinigung erhält man gelbe Kristalle. Ausb. 1.09 g (96%, bez. auf **1c**).

$WC_{19}H_{17}O_6P$  (556.2) Ber. C 41.03 H 3.08 P 5.57 Gef. C 41.09 H 3.31 P 5.79

4. *Pentacarbonyl{trimethylphosphin-[(2-furyl)(2-thienyl)methyl]}wolfram (2d):* 1.22 g (2.50 mmol) **1d** setzt man wie bei 1. mit 0.50 g (6.57 mmol) Trimethylphosphin um und arbeitet auf. Gelbes Kristallpulver. Ausb. 1.28 g (91%, bez. auf **1d**).

$WC_{17}H_{15}O_6PS$  (562.2) Ber. C 36.52 H 2.69 P 5.51 Gef. C 36.50 H 2.89 P 5.68

<sup>22)</sup> W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 4, 149 (1974).

5. *Pentacarbonyl*{*trimethylphosphin*-[*di*(2-*thienyl*)*methylen*]} *wolfram* (**2e**): 1.21 g (2.40 mmol) **1e** werden, wie unter 1. angegeben, mit 0.50 g (6.57 mmol) Trimethylphosphin umgesetzt. Gelbe Kristalle. Ausb. 1.24 g (89%, bez. auf **1e**).

WC<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>PS<sub>2</sub> (578.3) Ber. C 35.31 H 2.61 P 5.36 Gef. C 35.45 H 2.78 P 5.49

6. *Pentacarbonyl*{*trimethylphosphin*-[*di*(2-*furyl*)*methylen*]} *wolfram* (**2f**): Entsprechend 1. werden 0.94 g (2.00 mmol) **1f** mit 0.50 g (6.57 mmol) Trimethylphosphin versetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle. Ausb. 1.03 g (94%, bez. auf **1f**).

WC<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>P (546.1) Ber. C 37.39 H 2.77 P 5.67

Gef. C 37.55 H 2.93 P 5.80 Mol.-Masse 546 (MS, bez. auf <sup>184</sup>W)

[235/76]