

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)[η^2 -(methylthio)phenylcarben]molybdän-tetrafluoroborat – ein amphiphiler Carbenkomplex

Fritz R. Kreißl* und Claudia M. Stegmair

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 8. August 1991

Key Words: η^2 -Thiocarbene complex, amphiphilic / Molybdenum, carbene complex

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphane)[η^2 -(methylthio)phenylcarbene]molybdenum Tetrafluoroborate – an Amphiphilic Carbene Complex

The title complex **1** adds the electrophile SMe^+ as well as the nucleophilic PMe_3 at the carbene carbon to form the complexes **2** and **3**, respectively.

Übergangsmetall-Carbenkomplexe^{1–5} lassen sich bezüglich ihrer Reaktivität in elektrophile „Fischer“-Carbenkomplexe und in nucleophile Vertreter vom „Schrock“-Typ einteilen. Während erstere durch ein spätes Übergangsmetall in einer niedrigen Oxidationsstufe geprägt sind, besitzen die „Schrock“-Carbenkomplexe ein elektronenarmes, frühes Übergangsmetall in hoher Oxidationsstufe sowie einen elektronenreichen Carbenkohlenstoff.

An kationischen η^2 -Thiocarbenkomplexen $[\text{L}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}]^+$ mit $\text{L} = \text{HBpz}_3^{6–8}$, $\text{C}_5\text{H}_5^{9–11}$ läßt sich sehr gut zeigen, wie geringfügige Änderungen des 6-Elektronenliganden L die elektronischen Verhältnisse am Zentralmetall und folglich auch am Carbenkohlenstoff beeinflussen: Während Dicarbonyl(hydrotris-1-pyrazolylborato)[η^2 -(methylthio)carben]wolfram-trifluormethansulfonat^{6–8} die für Fischer-Carbenkomplexe typische Elektrophilie¹² aufweist, zeichnen sich Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(methylthio)carben]metalltetrafluoroborat-Komplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{alkyl, aryl}$) durch einen nucleophilen Carbenkohlenstoff aus^{9,13,14}.

Das in theoretischen Arbeiten von Fenske¹⁵ und Hofmann¹⁶ erwogene amphiphile Reaktionsverhalten eines Carbenkomplexes läßt sich durch eine geringfügige Modifikation der Elektronendichte am Zentralmetall in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ ¹⁰ verwirklichen. Die Substitution eines Carbonylliganden durch Trimethylphosphan führt zum kationischen η^2 -Thiocarbenkomplex¹⁷ $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Mo}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ (**1**), dessen Metall-Kohlen-

stoff-Doppelbindung in Abhängigkeit vom Reaktionspartner sowohl elektrophile als auch nucleophile Eigenschaften aufweist.

Mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat¹⁸ setzt sich **1** unter Addition eines Methylthio-Kations nahezu quantitativ zur dikationischen Molybda-dithia-bicyclo[1.1.0]butan-Verbindung **2** um, welche als gelber, in Acetonitril oder Nitromethan gut löslicher diamagnetischer, IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, ³¹P-NMR- und massenspektrometrisch charakterisierter Feststoff anfällt.

Mit starken Lewis-Basen wie Trimethylphosphan reagiert **1** hingegen als „Fischer“-Carbenkomplex. Trimethylphosphan addiert sich quantitativ am elektrophilen Carbenkohlenstoff unter Ausbildung eines gelben, diamagnetischen, in Dichlormethan löslichen Ylidkomplexes¹⁹ **3**.

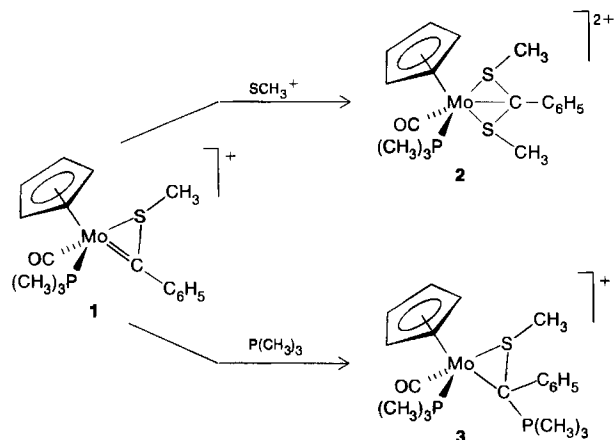
Die Carben-Ylidumwandlung bewirkt im IR-Lösungsspektrum (CH_2Cl_2) eine starke, langwellige Verschiebung der Carbonylbande. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **3** folgt aus der Aufspaltung des Molybda-thiacyclopropan-Kohlenstoffsignals ($\delta = 43.7$) in ein Doppeldublett [¹J(³¹P, ¹³C) = 40.0, ²J(³¹P, ¹³C) = 4.8 Hz] eindeutig die Addition des Trimethylphosphans am Carbenkohlenstoff^{20,21}.

Weitere Beispiele für ein amphiphiles Reaktionsverhalten findet man noch bei zwei acyclischen Carbenkomplexen: So setzt sich Ropers $(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}=\text{CF}_2$ ^{22,23} mit Chlorwasserstoff zu $(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}-\text{CF}_2\text{H}$ und mit Methylamin unter HF-Abspaltung zu $(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{RuCNCH}_3$ um. Bei Caseys $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ²⁴ greift sowohl H^+ (aus HCl) als auch PMe_3 am Carbenkohlenstoff an.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,4-dimethyl-3-phenyl-1-(trimethylphosphan)-1-molybda-2,4-dithiabicyclo[1.1.0]butan-tetrafluoroborat (2): Eine Lösung von 0.49 g (1 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan versetzt man unter Rühren langsam mit 0.19 g (0.97 mmol) $[\text{Me}_2\text{S}-\text{SMe}][\text{BF}_4]$ ¹⁸ in 1 ml Acetonitril (Farbvertiefung von Gelb nach Rot). Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der gelbe Rückstand mehrmals mit Dichlormethan gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet; gelbes Pulver, Ausb. 0.61 g (98%). – IR(CH_3CN): $\nu(\text{CO}) = 2042 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR [270 MHz, CD_3NO_2 , CHD_2NO_2 -Signal ($\delta = 4.33$) als Standard]: $\delta = 7.75$ (5H, m, C_6H_5), 6.39 (5H, d, $J = 1.46 \text{ Hz}$, C_5H_5), 2.73 (3H,



s, SCH₃), 2.62 (3H, s, SCH₃), 1.46 [9H, d, *J* = 10.75 Hz, P(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR [67.94 MHz, CD₃NO₂, CD₃NO₂-Signal (δ = 62.8) als Standard]: δ = 221.7 (d, *J* = 15.4 Hz, CO), 134.3, 133.4, 131.6 (d, 2.2 Hz), 131.2 (C₆H₅), 99.4 (C₅H₅), 95.0 (d, *J* = 8.8 Hz, MoC), 26.5 (SCH₃), 17.7 [d, *J* = 33.0 Hz, MoP(CH₃)₃], 17.5 (d, *J* = 6.6 Hz, SCH₃). — ³¹P-NMR [109.37 MHz, CD₃NO₂, 85% H₃PO₄-Signal (δ = 0.0) als ext. Standard]: δ = -3.44 [s, P(CH₃)₃]. — MS (FD): *m/z* = 225 [K²⁺].

C₁₈H₂₅B₂F₈MoOPS₂ (622.1)

Ber. mit 0.3 CH₂Cl₂ C 33.94 H 3.98 Cl 3.28 Mo 14.81 S 9.90
Gef. C 33.91 H 3.98 Cl 3.26 Mo 15.22 S 10.36

1-Carbonyl-1-(η⁵-cyclopentadienyl)-2-methyl-3-phenyl-1-(trimethylphosphan)-3-(trimethylphosphoran)-1-molybda-2-thiacyclopropanetrafluoroborat (3): Eine Lösung von 0.35 g (0.72 mmol) **1** in 15 ml Dichlormethan wird portionsweise mit der äquimolaren Menge PMe₃ versetzt. Nach 1 h entfernt man das Lösungsmittel i. Hochvak. und fällt den Rückstand mehrmals aus Dichlormethan/Ether (1 : 10) um; gelbes Pulver, Ausb. 0.39 g (95%). — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1785 cm⁻¹. — ¹H-NMR [270 MHz, CD₃NO₂, CHD₂NO₂-Signal (δ = 4.33) als Standard]: δ = 7.42 (5H, m, C₆H₅), 5.14 (5H, d, *J* = 1.95 Hz, C₅H₅), 2.29 (3H, s, SCH₃), 1.67 [9H, d, *J* = 12.69 Hz, CP(CH₃)₃], 1.60 [9H, d, *J* = 9.28 Hz, MoP(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR [67.94 MHz, CD₃NO₂, CD₃NO₂-Signal (δ = 62.8) als Standard]: δ = 250.1 (dd, *J* = 23.1/9.2 Hz, CO), 140.1, 135.2 (m), 130.0 (m), 129.3 (d, *J* = 4.4 Hz, C₆H₅), 94.3 (C₅H₅), 43.7 (dd, *J* = 40.0/4.8 Hz, MoC), 30.9 (SCH₃), 19.8 (d, *J* = 30.8 Hz, MoPCH₃), 11.9 (d, *J* = 57.2 Hz, CPCH₃). — ³¹P-NMR [109.37 MHz, CD₃NO₂, 85% H₃PO₄-Signal (δ = 0.0) als ext. Standard]: δ = 36.34 [s, CP(CH₃)₃], 23.60 [s, MoP(CH₃)₃]. — MS (FD): *m/z* = 566 [K + A⁺], 479 [K⁺].

C₂₀H₃₁BF₄MoOP₂S (564.2)

Ber. C 42.57 H 5.54 Mo 17.00 S 5.68

Gef. C 41.66 H 5.50 Mo 16.51 S 5.48

CAS-Registry-Nummern

1: 137003-70-4 / 2: 137003-72-6 / 3: 137003-74-8 / [Me₂SSMe]BF₄:
5799-67-7 / PMe₃: 594-09-2

- ¹⁾ E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Angew. Chem.* **76** (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 580.
- ²⁾ E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 1.
- ³⁾ K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ⁴⁾ R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 98.
- ⁵⁾ R. R. Schrock, *Science* **219** (1983) 13.
- ⁶⁾ H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Organometallics* **3** (1984) 1124.
- ⁷⁾ H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Organometallics* **5** (1986) 2481.
- ⁸⁾ R. J. Angelici in *Advances in Metal Carbene Chemistry*, S. 123, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989.
- ⁹⁾ F. R. Kreißl, H. Keller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 904.
- ¹⁰⁾ N. Ullrich, C. M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck, F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch. Teil B*, **45** (1990) 921.
- ¹¹⁾ F. R. Kreißl in *Carbyne Complexes*, S. 99, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- ¹²⁾ F. R. Kreißl, in *Transition Metal Carbene Complexes*, S. 153, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ¹³⁾ F. R. Kreißl, F. X. Müller, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **122** (1989) 289.
- ¹⁴⁾ N. Ullrich, F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁵⁾ R. F. Fenske in *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure and Theory*, S. 305, Texas A & M University Press, College Station 1983.
- ¹⁶⁾ P. Hofmann in Lit.¹²⁾, S. 113.
- ¹⁷⁾ Die entsprechenden C-Methyl- und C-Tolyl-substituierten η²-Thiocarbenkomplexe zeigen ebenfalls ein amphiphiles Verhalten. C. M. Stegmair, F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁸⁾ H. Meerwein, K. F. Zenner, R. Gibb, *Liebigs Ann. Chem.* **688** (1965) 67.
- ¹⁹⁾ Beim analogen Methyl-substituierten Ylidkomplex entstehen unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen Isomere.
- ²⁰⁾ F. J. Weigert, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4940.
- ²¹⁾ F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. Fischer, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1262.
- ²²⁾ G. R. Clark, S. V. Hoskins, T. C. Jones, W. R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 719.
- ²³⁾ P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1293.
- ²⁴⁾ C. P. Casey, P. C. Vosejka, F. R. Askham, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3713.

[311/91]