#### **Preliminary communication**

# Carbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)tolylcarbinkomplexe von Molybdän und Wolfram

F.R. Kreissl \*, W. Uedelhoven und D. Neugebauer

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. Januar 1988)

### Abstract

Special reaction conditions enable dicarbonyl( $\eta^{s}$ -cyclopentadienyl)tolylcarbyne complexes of molybdenum and tungsten to react with trimethylphosphine by the replacement of one carbonyl ligand to give Cp(CO)(PMe<sub>3</sub>)W=C-Tol (M = Mo, W). The preparation and spectroscopic data of these complexes as well as structural parameters of the tungsten complex are reported.

Die Reaktion von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)molybdän und -wolfram [1] führt bei tiefen Temperaturen zu  $\eta^1$ - bzw.  $\eta^2$ -Ketenylkomplexen [2,3], wobei die Ausbeuten stark von den Reaktionsparametern Temperatur und Lösungsmittel abhängen. Lässt man bei 25 °C Trimethylphosphin auf die in Pentan gelösten Carbinkomplexe einwirken, so bilden sich neben den Ketenylverbindungen unter lebhafter Entwicklung von Kohlenmonoxid und gleichzeitiger Rotfärbung der Lösung die trimethylphosphin-substituierten Carbinkomplexe **2a** und **2b** [4] (Gl. 1).

$$Cp(CO)_2M \equiv C-Tol + PMe_3 \rightarrow Cp(CO)(PMe_3)M \equiv C-Tol + CO$$
(1)  
(1a, 1b) (2a, 2b)

(a: M = Mo; b: M = W)

Diese fallen als diamagnetische, weinrote Kristalle an, welche in polaren sowie unpolaren Solventien gut löslich sind. Gegenüber Kohlenmonoxid weisen sie eine ausgeprägte Affinität auf und gehen hierbei in Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(4methylphenylketenyl)(trimethylphosphin)komplexe [5] über (Gl. 2).

$$Cp(CO)(PMe_3)M=C-Tol + 2 CO \rightarrow Cp(CO)_2(PMe_3)M-C(CO)Tol$$
 (2)

Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen 2a und 2b wurden durch Elementaranalyse, Infrarot-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren sowie im Falle von 2b durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

0022-328X/88/\$03.50 © 1988 Elsevier Sequoia S.A.

Im  $\nu(CO)$ -Bereich des IR-Lösungsspektrums (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) findet man jeweils eine sehr intensive Metallcarbonylschwingung: **2a** 1890vs; **2b** 1880vs (cm<sup>-1</sup>). Die Protonen-NMR-Spektren lassen sich mit beiden Carbinkomplexen bestens vereinbaren  $(CD_2Cl_2, \delta$ -Werte relativ int. CDHCl\_2 5.4 ppm; 2a: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\delta$  7.15 ppm, m(4); C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> δ 5.49 ppm, d, J 1.2 Hz (5); CH<sub>3</sub> δ 2.24 ppm, s(3); PCH<sub>3</sub> δ 1.47 ppm, d, J 9.2 Hz (9). **2b**:  $C_6H_4 \delta$  7.17 ppm, m (4);  $C_5H_5$  5.57 ppm, d, J 1.2 Hz(5);  $CH_3 \delta$  2.20 ppm, s(3); PCH<sub>3</sub>  $\delta$  1.69 ppm, d, J 9.1 Hz (9). Eine eindrucksvolle Bestätigung des Strukturvorschlags für 2a und 2b findet sich in den protonenrauschentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (-20°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, chem. Verschiebung relativ CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> δ 54.2 ppm. 2a: Mo=C  $\delta$  239.7 ppm,  ${}^{2}J({}^{31}P-{}^{13}C)$  22.0 Hz; CO  $\delta$  249.2 ppm,  ${}^{2}J({}^{31}P-{}^{13}C)$ 14.7 Hz; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> δ 145.3, 136.9, 128.7, 128.2 ppm; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> δ 91.9 ppm; PCH<sub>3</sub> δ 24.2 ppm,  ${}^{1}J({}^{31}P{}^{-13}C)$  22.0 Hz; CH<sub>3</sub>  $\delta$  21.7 ppm. 2b: W=C  $\delta$  285.1 ppm,  ${}^{2}J({}^{31}P{}^{-13}C)$  9.8 Hz; CO δ 243.3 ppm,  ${}^{2}J({}^{31}P-{}^{13}C)$  4.9 Hz; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> δ 150.6, 135.7, 128.6, 127.3 ppm;  $C_{5}H_{5} \delta 89.8 \text{ ppm}; \text{PCH}_{3} \delta 25.7 \text{ ppm}, {}^{1}J({}^{31}\text{P}{}^{-13}\text{C}) 31.7 \text{ Hz}; \text{CH}_{3} \delta 21.7 \text{ ppm}. \text{ Im}$ <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (-20°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, chem. Verschiebung relativ ext. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) findet man für **2a** ( $\delta$  22.1 ppm) und **2b** ( $\delta$  -11.3 ppm,  ${}^{1}J({}^{183}W-{}^{31}P)$  439.5 Hz) jeweils ein scharfes Singulett, welches bei **2b** infolge einer  $^{183}W^{-31}P$ -Kopplung von Satelliten begleitet wird.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen der phosphin-substituierten Carbinkomplexe 2a und 2b zeigen beim elektronenstossinduzierten Zerfall die jeweiligen Molekülionen  $M^+$  (2a m/z = 370; 2b m/z = 456). Die Fragmentierung wird durch parallele Abspaltung eines Methylradikals bzw. Kohlenmonoxid eingeleitet.

Die für **2b** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt den spektroskopisch abgeleiteten Molekülaufbau der Carbinkomplexe bestens. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sowie die Struktur sind der Tabelle 1 bzw. der Fig. 1 zu entnehmen.

**2b** weist am chiralen Wolfram eine pseudooktaedrische Koordination auf, wobei die Winkel zwischen dem Carbonyl-, dem Phosphin- und dem Carbinliganden 89.7°, 93.1° bzw. 86.4° betragen. Der Metall-Cp-Ligand-Abstand entspricht mit einem gemittelten Wert von 237 pm annähernd dem in  $Cp(CO)_2W\equiv C$ -Tol [6]. Gegenüber **1b** erfährt die CO-Bindung eine mittlere Aufweitung von 13 pm.

# Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln (Na/K-, Na/Pb-Legierung,  $P_4O_{10}$ ) und in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt.

1. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)molybdän (1a). 1.39 g (4.0 mmol) trans-Tetracarbonylchloro(4-methylphenylcarbin)molybdän [7] werden in 40 ml Ether suspendiert und bei  $-30^{\circ}$ C mit 0.35 g (4.0 mmol) Natriumcyclo-

Tabelle 1



Fig. 1. Struktur von 2b.

pentadienyl versetzt. Man rührt 12 Stunden, filtriert dann bei  $-78^{\circ}$ C über eine Kieselgelschicht und entfernt das Lösungsmittel im Hockvakuum. Der Rückstand wird anschliessend bei  $-40^{\circ}$ C über Kieselgel chromatographiert. In Dichlormethan/Pentan läuft als erste Zone 1a. Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Hockvakuum ergibt orangerote Kristalle. Ausbeute: 1.0 g (79% bez. auf Cl(CO)<sub>4</sub>Mo=C-Tol). Gef.: C, 56.03; H, 3.83; Mo, 30.37; Mol. Gew. 320 (massenspektroskopisch, bez. auf <sup>98</sup>Mo). C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>MoO<sub>2</sub> (320.2) ber.: C, 56.27; H, 3.78; Mo, 29.96%.

2. Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)trimethylphosphinmolybdän (2a). 0.96 g (3.0 mmol) 1a werden in 50 ml Ether gelöst und mit 0.5 ml PMe<sub>3</sub> versetzt. Nach 12 stündigem Rühren engt man stark ein und fällt das Produkt mit überschüssigem Pentan bei -100 °C aus. Umkristallisieren aus Pentan liefert dunkelrote, kristalline Nadeln. Ausbeute: 0.4 g (39% bez. auf 1a). Gef.: C, 55.27; H, 5.88; Mo, 25.66; P, 8.78; Mol. Gew. 370 (massenspektroskopisch, bez. auf <sup>98</sup>Mo). C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>MoOP (370.3) ber.: C, 55.45; H, 5.75; Mo, 26.05; P, 8.41%.

3. Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)trimethylphosphinwolfram (2b). Zu einer Pentanlösung von 1.22 g (3.0 mmol) 1b gibt man bei  $-40 \degree C$  0.5 ml PMe<sub>3</sub> und rührt 12 Stunden, wobei sich die Lösung unter CO-Entwicklung langsam

dunkelrot färbt. Anschliessend filtriert man über eine Fritte (D3) und arbeitet analog 2. auf. Dunkelrote Kristalle. Ausbeute: 0.12 g (10% bez. auf **1b**). Gef.: C, 44.83; H, 4.67; P, 6.81; Mol. Gew. 456 (massenspektroskopisch, bez. auf <sup>184</sup>W).  $C_{17}H_{21}WOP$  (456.2) ber.: C, 44.76; H, 4.64; P, 6.81%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreissl, J. Organomet. Chem., 112 (1976) C27.
- 2 F.R. Kreissl, A. Frank, U. Schubert, T.L. Lindner und G. Huttner, Angew. Chem., 88 (1976) 649; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 632.
- 3 F.R. Kreissl, P. Friedrich und G. Huttner, Angew. Chem., 89 (1977) 110; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 102.
- 4 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, IXth International Conference on Organometallic Chemistry, Dijon 1979, Abstracts, p. B9.
- 5 F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und K. Eberl, Angew. Chem., 90 (1978) 908; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 859.
- 6 E.O. Fischer, T.L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F.R. Kreissl und J.O. Besenhard, Chem. Ber., 110 (1977) 3397.
- 7 W. Uedelhoven, Dissertation, Technische Universität München, 1979.