

## PHOSPHOR-, ARSEN- UND ANTIMONYLID-KOMPLEXE DES WOLFRAMS

HELMUT FISCHER\* und JOHANN SCHMID

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

(Eingegangen den 15. November 1985)

### Summary

The benzylidene(pentacarbonyl)tungsten complexes  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p]$  ( $\text{R} = \text{H}$  (Ia),  $\text{Me}$  (Ib)) react with trimethylphosphite, triphenylarsane and triphenylstibane ( $\text{XY}_3$ ), respectively, via addition of  $\text{XY}_3$  to the benzylidene carbon to give the new phosphorus, arsenic and antimony ylide complexes  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{XY}_3]$  ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{XY}_3 = \text{P}(\text{OMe})_3$  (Va),  $\text{AsPh}_3$  (VIa),  $\text{SbPh}_3$  (VIIa);  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{XY}_3 = \text{AsPh}_3$  (VIb)). The formation of the adducts is reversible.

### Zusammenfassung

Die Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p]$  ( $\text{R} = \text{H}$  (Ia),  $\text{Me}$  (Ib)) reagieren mit Trimethylphosphit, Triphenylarsan bzw. Triphenylstiban ( $\text{XY}_3$ ) unter Addition von  $\text{XY}_3$  an das Benzylidenkohlenstoffatom und Bildung der neuen Phosphor-, Arsen- und Antimonylid-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{XY}_3]$  ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{XY}_3 = \text{P}(\text{OMe})_3$  (Va),  $\text{AsPh}_3$  (IVa),  $\text{SbPh}_3$  (VIIa);  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{XY}_3 = \text{AsPh}_3$  (VIb)). Die Adduktbildung ist reversibel.

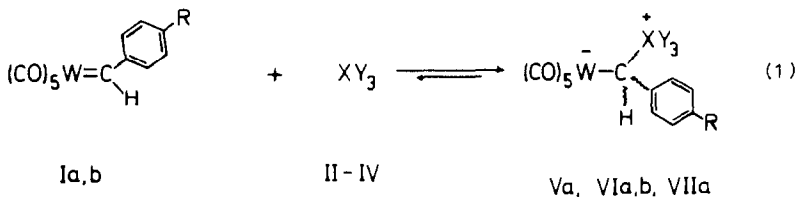
Carben-Komplexe addieren bei tiefen Temperaturen Triorganylphosphane unter Bildung von Phosphorylid-Komplexen [1]. Die Reaktion ist prinzipiell reversibel [2,3]. Bei neutralen, heteroatomstabilisierten Carben-Komplexen ist die Adduktbildung jedoch im allgemeinen auf die Verwendung stark basischer Phosphane beschränkt. Nur an einige nichtheteroatomsubstituierte Carben-Komplexe lassen sich auch Triarylphosphane addieren [4]. Entsprechende Ylid-Komplexe der höheren Homologen des Phosphors waren auf diesem Weg bisher nicht zugänglich. Eine Ausnahme bildet lediglich die Umylidierung von  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$  mit  $\text{AsPh}_3$  [5]. Diese Reaktion dürfte über die intermediäre Bildung von  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2]$  ablaufen (vgl. hierzu [6]). Die Verbindung  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{SbPh}_3]$  konnte aber auch auf diesem Weg nicht mehr erhalten werden.

Nachdem uns kürzlich die Isolierung von extrem elektrophilen Benzyliden-

Komplexen gelungen war [7], bot sich damit die Möglichkeit, neben den gut zugänglichen Ylid-Komplexen von stark basischen Phosphanen auch solche von Phosphiten, Arsanen und Stibanen darzustellen.

### Ergebnis und Diskussion

Versetzt man tiefrot gefärbte Lösungen von Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram (Ia) in Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Trimethylphosphit (II) bzw. Triphenylstiban (IV), so erfolgt innerhalb von ca. einer Minute (II) bzw. einer Stunde (IV) ein Farbumschlag nach Gelb. Gleichzeitig fallen die entsprechenden Ylid-Komplexe Va und VIIa als jeweils gelber Niederschlag aus. Ähnlich reagieren Ia und der *para*-methylsubstituierte Komplex Ib mit Triphenylarsan (III) unter Bildung der Addukte VIa und VIb, allerdings erst beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur (Gl. 1).



R = H (a), Me (b)

	II, V	III, VI	IV, VII
XY <sub>3</sub>	P(OMe) <sub>3</sub>	AsPh <sub>3</sub>	SbPh <sub>3</sub>

Die Komplexe V–VII sind gelbe Feststoffe, die sich in unpolaren Solventien nicht, in polaren mässig lösen. Im festen Zustand sind sie bei Raumtemperatur weitgehend stabil und wenig luftempfindlich. In Lösung in polaren Solventien erfolgt teilweise Rückbildung der Ausgangsverbindungen I und II–IV, wie sich IR-spektroskopisch nachweisen lässt. Die Adduktbildung ist also reversibel. Unter vergleichbaren Bedingungen nimmt dabei der Anteil der Ausgangsverbindungen im Gleichgewicht in der Reihe Va, VIa, VIb, VIIa deutlich zu.

Durch die Addition von II–IV an das Benzylidenkohlenstoffatom von Ia und Ib wird im beträchtlichen Mass Elektronendichte auf das (CO)<sub>5</sub>W-Fragment übertragen. Entsprechend werden die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (Tab. 1) – zum Teil bis

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -SPEKTREN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER KOMPLEXE V–VII (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Komplex	$A_1^2$ (m-s)	$B_1$ (vw)	$E$ (vs)	$A_1^1$ (s)
Va	2059	1964	1915	1870
VIa	2057		1910	1873
VIb	2054		1910	1871
VIIa	2054		1910	1885

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE V–VII ( $\delta$ -Werte in ppm bezogen auf CD<sub>2</sub>HCOCD<sub>3</sub> bzw. CDHCl<sub>2</sub>)

Komplex	CH	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Solvens <sup>a</sup>	Temp. (°C)
Va	3.48 (d, 1) <sup>b</sup>	4.08 (d, 3) <sup>c</sup>	7.26 (s, 5)	A	–50
VIa	4.30 (s, 1)		7.08 (s, 5) 7.51 (s, 15)	D	–50
VIb	4.30 (s, 1)	2.19 (s, 3)	6.82 (s, 4) 7.51 (s, 15)	D	–40
VIIa	4.38 (s, 1)		7.16 (s, 5) 7.50 (s, 15)	D	–70

<sup>a</sup> A = CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, D = CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> <sup>2</sup>J(PCH) 12.7 Hz. <sup>c</sup> <sup>3</sup>J(POCH) 10.9 Hz.

zu 100 cm<sup>-1</sup> – nach tieferen Wellenzahlen verschoben (zum Vergleich: Ia:  $\nu$ (CO) 2076 und 1973 cm<sup>-1</sup>, in Hexan [7]).

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2) erscheint die Resonanz des WCH-Atoms bei V–VII im Bereich zwischen 3.48 und 4.38 ppm. Es liegt damit im Vergleich zum extrem stark entschirmten Benzylidenwasserstoff in Ia und Ib ( $\delta$ (WCH): 17.53 (Ia), 16.74 (Ib); in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [7]) um 12 bis 14 ppm bei höherem Feld. Diese paramagnetische Verschiebung ist naturgemäss bei den aromatischen Protonen der C(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R-*p*-Gruppierung beträchtlich geringer ausgeprägt: sie liegt bei ca. 0.5 ppm. Während das  $\alpha$ -H-Atom in Va mit 3.48 ppm stärker abgeschirmt ist als dasjenige in (CO)<sub>5</sub>W[C(H)(Ph)PPh<sub>3</sub>] ( $\delta$  3.82 [4a]) oder (CO)<sub>4</sub>Fe[C(H)(Ph)PPh<sub>3</sub>] ( $\delta$  4.06 [4b]), ist es in VIa, VIb und VIIa ( $\delta$  4.30–4.38) hingegen erwartungsgemäss stärker entschirmt. Die J(PCH)-Kopplungskonstante in VIa von 12.7 Hz ist ähnlich dem bei (CO)<sub>5</sub>W[C(H)(Ph)PPh<sub>3</sub>] (15.7 Hz) bzw. bei (CO)<sub>4</sub>Fe[C(H)(Ph)PPh<sub>3</sub>] (12.7 Hz) aufgefundenen Wert.

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von Va (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 300 K, Standard: 85%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, extern) beobachtet man das Signal des ylidischen Phosphors bei 58.9 ppm. Da die <sup>31</sup>P-Resonanz von freiem P(OMe)<sub>3</sub> bei 140.5 [8] liegt, führt die Addition von P(OMe)<sub>3</sub> an das Benzylidenkohlenstoffatom von Ia somit zu einer beträchtlichen Verschiebung des P-Signals zu höherem Feld. Dies deutet auf eine starke positive Partialladung am P-Atom von Va hin (vgl. hierzu:  $\delta$ (<sup>31</sup>P) von [(MeO)<sub>3</sub>PH]<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>: 26 ppm [9]). Die direkte Koordination von Phosphanen oder Phosphiten an “(CO)<sub>5</sub>W” wirkt sich wesentlich weniger stark auf die Lage des <sup>31</sup>P-Peaks aus [10]. In den Massenspektren spiegelt sich die leichte Abspaltbarkeit von XY<sub>3</sub> aus den Addukten V–VII wider. Der Molekülpeak und die bei Carbonyl-Komplexen übliche sukzessive Abspaltung der CO-Liganden werden nur beim P(OMe)<sub>3</sub>-Addukt Va beobachtet. Einen zusätzlichen Hinweis für die Art des Liganden in Va liefert das Bruchstück [Ph(H)C–P(OMe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (*m/e* 214). Bei den Komplexen VIa, VIb und VIIa findet sich hingegen der Molekülpeak nicht mehr im Massenspektrum sondern nur noch die Ionen der jeweiligen Ausgangsverbindungen Ia und III, Ib und III bzw. Ia und IV sowie Fragmentionen, die beim elektronenstossinduzierten Zerfall der Ausgangsverbindungen gebildet werden.

Die Ergebnisse bestätigen, dass sich aus den Benzyliden-Komplexen Ia und Ib durch Addition von schwachen Nukleophilen auch solche Ylid-Komplexe leicht und in guten Ausbeuten darstellen lassen, die auf anderem Weg nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$ -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet ( $Na/Pb$ -Legierung,  $CaH_2$ ,  $P_4O_{10}$ , Molekularsieb 4 Å) und mit Stickstoff gesättigt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 580.  $^1H$ -NMR-Spektren: JEOL C60 HL.  $^{31}P$ -NMR-Spektrum: Bruker XL90 (36.43 MHz). Massenspektren: Varian MAT 311A. Die Ausgangskomplexe Ia und Ib wurden nach Literaturangaben dargestellt [7].  $P(OMe)_3$ ,  $AsPh_3$  und  $SbPh_3$  waren Produkte der Fa. Merck.

### *Pentacarbonyl[(trimethylphosphito)benzylid]wolfram (Va)*

170 mg (0.41 mmol) Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram (Ia) in 30 ml Pentan werden bei  $-78^\circ C$  mit 60 mg (0.49 mmol)  $P(OMe)_3$  versetzt. Die ursprünglich dunkelrote Lösung entfärbt sich augenblicklich, ein gelber Niederschlag fällt aus. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der Rückstand zweimal mit je 10 ml Pentan von  $-50^\circ C$  gewaschen. Durch Überleiten von Stickstoff unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird Va getrocknet. Gelbes Pulver. Ausb. 220 mg (99% bez. auf Ia). Schmp.  $109^\circ C$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 33.49; H, 2.82; O, 23.92; P, 5.57; W, 34.22. Mol.-Gew.: 538 (massenspektroskopisch bez. auf  $^{184}W$ ).  $C_{15}H_{15}O_8PW$  ber.: C, 33.42; H, 2.80; O, 23.74; P, 5.74; W, 34.10%. Mol.-Gew.: 538.1.

### *Pentacarbonyl[(triphenylarsonio)benzylid]wolfram (VIa)*

Eine Lösung von 150 mg (0.36 mmol) Ia in 100 ml Pentan wird bei  $-78^\circ C$  mit 110 mg (0.36 mmol)  $AsPh_3$  versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wird die rote Lösung farblos und VIa fällt als blassgelber Feststoff aus. Nach Filtrieren und Trocknen im  $N_2$ -Strom erhält man VIa als hellgelbes Pulver. Ausb. 240 mg (92% bez. auf Ia). Schmp.  $133^\circ C$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 49.52; H, 2.95; As, 9.78; O, 10.61; W, 25.21.  $C_{30}H_{21}AsO_5W$  ber.: C, 50.03; H, 2.94; As, 10.40; O, 11.11; W, 25.53%. Mol.-Gew.: 720.3.

### *Pentacarbonyl[(triphenylarsonio)(4-methylphenyl)methylid]wolfram (VIb)*

65 mg (0.15 mmol) Ib in 100 ml Pentan werden bei  $-78^\circ C$  mit 50 mg (0.16 mmol)  $AsPh_3$  versetzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Im Verlauf von ca. 1 h fällt VIb als blassgelber Niederschlag aus, der filtriert und anschliessend im  $N_2$ -Strom getrocknet wird. Elfenbeinfarbenes Pulver. Ausb. 105 mg (94% bez. auf Ib). Schmp.  $120^\circ C$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 50.62; H, 3.28; As, 9.90; O, 10.97; W, 25.16.  $C_{31}H_{23}AsO_5W$  ber.: C, 50.71; H, 3.16; As, 10.20; O, 10.89; W, 25.04%. Mol.-Gew.: 734.3.

### *Pentacarbonyl[(triphenylstibonio)benzylid]wolfram (VIIa)*

60 mg (0.15 mmol) Ia und 100 mg (0.28 mmol)  $SbPh_3$  in 50 ml Pentan werden bei  $-78^\circ C$  1 h gerührt. Die Lösung wird farblos, VIIa fällt als blassgelber Feststoff aus. Nach Filtrieren wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und im  $N_2$ -Strom getrocknet. Hellgelbes Pulver, das sich innerhalb weniger Minuten an Licht dunkelbraun färbt. Ausb. 105 mg (94% bez. auf Ia). Schmp.  $98^\circ C$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 47.00; H, 2.85; O, 10.29; Sb, 16.16; W, 23.62.  $C_{30}H_{21}O_5SbW$  ber.: C, 46.97; H, 2.76; O, 10.43; Sb, 15.87; W, 23.97%. Mol.-Gew.: 767.1.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn C. Hartmann für das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sowie Fr. U. Graf, Fr. G. Schuller und Herrn M. Barth für die Elementaranalysen.

## Literatur

- 1 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 2 H. Fischer, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Werner, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2459.
- 3 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 309.
- 4 Vgl. z.B. (a) C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7282; (b) H. Nakazawa, D.L. Johnson und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 2 (1983) 1846.
- 5 L. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 49.
- 6 H. Fischer und L. Weber, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3340.
- 7 H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 684.
- 8 F. Ramirez, O.P. Madan und C.P. Smith, *Tetrahedron*, 22 (1966) 567.
- 9 W. McFarlane und R.F.M. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 744.
- 10 W.A. Schenk und W. Buchner, *Inorg. Chim. Acta*, 70 (1983) 189.