

Journal of Organometallic Chemistry, 378 (1989) C19–C22
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20454PC

Preliminary communication

Baseninduzierte CC-Kupplungsreaktionen an η^2 -Thiocarbenliganden – Synthese von η^3 -Thioketencomplexen des Wolframs

Norbert Ullrich, Hans Keller, Claudia Stegmair und Fritz R. Kreissl *

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

(Eingegangen den 4. Oktober 1989)

Abstract

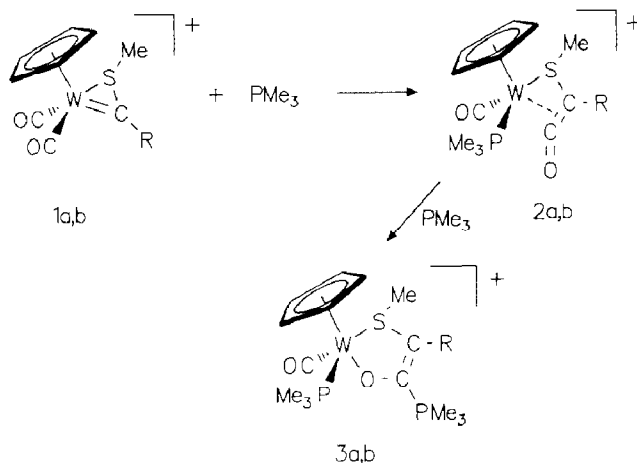
Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -aryl(methylthio)carbene]tungsten tetrafluoroborate reacts with trimethylphosphine to give first an intermediate cationic η^3 -thioketene complex which adds trimethylphosphine to yield a cationic tungsta-oxa-thia-cyclopentene ring system.

Kationische η^2 -Thiocarbenkomplexe [1–4] des Wolframs $[\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{R})\overline{\text{SMe}}][\text{BF}_4]$ (R = Me, Ph, Tol), welche durch Umsetzung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbinkomplexen [5,6] mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat zugänglich sind, zeichnen sich durch vielseitige Reaktionsweisen aus. Während sich elektrophile Reagentien wie H^+ oder SR^+ oder S_8 am Carbenkohlenstoff unter Ausbildung von Wolframa-thia-cyclopropan- [2] bzw. Wolframa-dithia-cyclobutan-komplexen [1,3,4] addieren, bewirken Lewis-Basen wie Trialkylamin oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan die Deprotonierung der C-Methylgruppe in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Me})\overline{\text{SMe}}][\text{BF}_4]$ [7].

In einer neuen Reaktion führt die Umsetzung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -aryl(methylthio)carben]wolfram-tetrafluoroborat (**1a**, **b**) mit Trimethylphosphin bei -50°C in einer CC-Kupplungsreaktion primär zu kationischen η^3 -Phosphinoketencomplexen (**2a**, **b**), welche sich bei Raumtemperatur unter Addition eines weiteren PMe_3 -Moleküls in kationische Wolframa-thia-oxa-cyclopenten-Verbindungen (**3a**, **b**) umlagern.

Die neuen Verbindungen fallen als orange bzw. gelbe, diamagnetische Feststoffe an, welche sich in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Aceton gut lösen.

In den IR-Lösungsspektren ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, Dichlormethan) findet man jeweils eine sehr intensive Metallcarbonylschwingung (**2a** 1970, **2b** 1972, **3a** 1770, **3b** 1771 cm^{-1}).



a: R = Ph; b: R = Tol

Die ¹H-NMR-Spektren von **2a**, **b** und **3a**, **b** lassen sich mit den Strukturen eines kationischen Keten- bzw. Wolframa-thia-oxa-cyclopenten-Komplexes vereinbaren. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **2a** findet man den Metallcarbonylkohlenstoff ($\delta = 227.8$ ppm) und den zentralen Ketenkohlenstoff ($\delta = 219.5$ ppm) infolge einer ³¹P-¹³C-Kopplung in Dubletts aufgespalten; das Signal des terminalen Ketenkohlenstoffatoms konnte infolge zu geringer Intensität noch nicht eindeutig zugeordnet werden.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der heterocyclischen Verbindung **3a** bestätigt bestens den ylidischen Charakter des zusätzlich addierten Trimethylphosphins. Dessen Signal weist mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 11.9$ ppm und einer $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 56.1 Hz Werte auf, wie sie für vierfach koordinierte Phosphoratome positiver Ladung typisch sind [8,9]. Für den Carbonylliganden beobachtet man ein Doppeldublett mit $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 8.5$ bzw. 15.6 Hz bei $\delta = 237.2$ ppm.

Die protonenrauschentkoppelten ³¹P-NMR-Spektren (relativ ext. H₃PO₄) von **2a** und **3a**, **b** weisen jeweils ein von Wolframsatelliten begleitetes Signal für den Trimethylphosphinliganden auf. Für **3a** findet sich ein weiteres Dublett [$J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 4.3$ Hz] bei $\delta = 38.1$ ppm für das ylidische Phosphoratom (C-PMe₃).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -aryl(methylthio)carben]wolfram-tetrafluoroborat (**1**) [Cp(CO)₂W=C(R)SMe][BF₄] (R = Me, Ph, Tol) unterscheidet sich signifikant in seinem Reaktionsverhalten gegenüber Trimethylphosphin von Angelici's vergleichbarem η^2 -Thiocarbenkomplex [(HB(pz)₃)(CO)₂W=C(H)SMe][CF₃SO₃] [10,11], welcher von tertiären Phosphinen, Pyridin, Dialkylaminen oder Mercaptiden unter Ausbildung ylidischer Systeme am Carbenkohlenstoff angegriffen wird. Der nukleophile Carbenkohlenstoff in [Cp(CO)₂M=C(R)SMe][BF₄] (M = Mo, W; R = Ph, Tol) ermöglicht hingegen in einer baseninduzierten Carbonyl-Carben-Kuppelungsreaktion die Synthese von η^3 -Ketenverbindungen. CC-Kuppelungsreaktionen an Carbenkomplexen wurden bereits früher für einen intermediär postulierten Nickelcarbenkomplex "(CO)₃Ni=CH₂" [12], sowie für (CO)₅W=C(C₆H₅)₂ [13] und (CO)₅W=C(SC₂H₅)Si(C₆H₅)₃ [14] beschrieben.

Die bei der Umsetzung des η^3 -Ketenkomplexes [Cp(CO)(PMe₃)-MS(Me)C(R)=C=O][BF₄] (M = Mo, W; R = Ph, Tol) mit Trimethylphosphin erfol-

gende Additions-Umlagerungsreaktion erfordert primär den Angriff der Phosphinbase am elektrophilen zentralen Ketenkohlenstoffatom, gefolgt von der Koordinierung des dann stark basischen ehemaligen Ketensauerstoffs am Wolfram.

Experimenteller Teil

1. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^3 -(methylthio)phenylketen]trimethylphosphinwolfram-tetrafluoroborat (**2a**)

Zu einer Lösung von 0.44 g (0.83 mmol) **1a** in 10 ml Dichlormethan gibt man bei -50°C 0.1 ml Trimethylphosphin. Nach dreistündigem Rühren werden das Lösungsmittel und überschüssiges PMe_3 am Hochvakuum entfernt, das orange Rohprodukt wird durch mehrmaliges Umfällen aus Dichlormethan/Ether/Pentan gereinigt. Trocknen am Hochvakuum liefert **2a** in Form eines orangen Pulvers. Ausbeute **2a**: 0.47 g (93%). Gef.: C, 35.30; H, 3.95. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PSW}$ (604.1) ber.: C, 35.76; H, 3.67%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , relativ $\text{CHDCl}_2 = 5.4$ ppm, $^{31}\text{P-}^1\text{H-Kopplungskonstanten}$ in Hz in Klammern) C_6H_5 7.72 (m, 5H), C_5H_5 5.87 (d/1.5, 5H) SCH_3 2.22 (s, 3H), PCH_3 1.63 (d/10.2, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$ ppm, $^{31}\text{P-}^{13}\text{C-Kopplungskonstanten}$ in Hz in Klammern): W-CO 227.8 (d/7.4), C=C=O 219.5 (d/6.4), C_6H_5 143.6, 131.8, 130.6, 130.3, C_5H_5 92.6, (C=C=O 66.4), SCH_3 34.8 (d/3.7), PCH_3 20.1 (d/35.9). $^{31}\text{P-NMR}$ (relativ ext. H_3PO_4) PCH_3 19.4 ($J(^{183}\text{W-}^{31}\text{P}) = 360.3$ Hz).

2. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^3 -(methylthio)4-methylphenylketen]trimethylphosphinwolfram-tetrafluoroborat (**2b**)

Analog 1 werden 0.44 g (0.83 mmol) **1b** in 10 ml Dichlormethan mit 0.1 ml Trimethylphosphin umgesetzt und aufgearbeitet. Rotes Pulver. Ausbeute **2b**: 0.51 g (95%). Gef.: C, 36.64; H, 4.12; F, 12.87; P, 5.12; S, 4.98; W, 30.05. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PSW}$ (618.1) ber.: C, 36.92; H, 3.91; F, 12.30; P, 5.01; S, 5.19; W, 29.75%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , relativ $\text{CHDCl}_2 = 5.4$ ppm, $^{31}\text{P-}^1\text{H-Kopplungskonstanten}$ in Hz in Klammern) C_6H_4 7.63 (m, 4H), C_5H_5 5.90 (s, 5H), CH_3 2.51 (s, 3H), SCH_3 2.26 (s, 3H), PCH_3 1.73 (d/9.9, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$ ppm, $^{31}\text{P-}^{13}\text{C-Kopplungskonstanten}$ in Hz in Klammern): W-CO 228.0 (d/7.6), C=C=O 218.5 (d/6.1), C_6H_4 140.9, 140.4, 131.4, 130.3, C_5H_5 91.7, (C=C=O 65.8), SCH_3 32.2, CH_3 21.5, PCH_3 19.3 (d/36.5).

3. [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methyl-3-phenyl-1-trimethylphosphin-4-trimethylphosphoranylidene-1-wolframa-2-thia-5-oxa-cyclopenten-3]-tetrafluoroborat (**3a**)

Eine Lösung von 0.25 g (0.41 mmol) **2a** in 10 ml Dichlormethan versetzt man bei -78°C mit 0.05 ml (0.65 mmol) Trimethylphosphin und erwärmt anschliessend unter Rühren auf Raumtemperatur. Nach dem Entfernen des überschüssigen Phosphins am Hochvakuum wird das Rohprodukt mit Ether/Pentan (1 : 5) ausgefällt. Die weitere Reinigung durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether/Pentan und Trocknen am Hochvakuum liefert **3a** als gelbes Pulver. Ausbeute 0.26 g (92% bez. auf **2a**). Gef.: C, 36.35; H, 4.68. $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{BF}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{SW}$ (680.1) ber.: C, 37.09; H, 4.59%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , relativ $\text{CHDCl}_2 = 5.4$ ppm, $^{31}\text{P-}^1\text{H-Kopplungskonstanten}$ in Hz in Klammern) C_6H_5 7.36 (m, 5H), C_5H_5 5.20 (d/2.2, 5H), SCH_3 2.36 (s, 3H),

W-PCH₃ 1.71 (d/8.8, 9H), C-PCH₃ 1.69 (d/12.7, 9H); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, relativ CD₂Cl₂ = 54.2 ppm, ³¹P-¹³C-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern): W-CO 237.2 (dd/8.5/15.6), C₆H₅ 139.7, 134.0 (d/3.7), 130.0 (d/3.7), 129.1 (d/3.7), C₅H₅ 91.2, SCH₃ 33.6 (d/3.7), W-PCH₃ 20.7 (d/34.0), C-PCH₃ 11.9 (d/56.1). ³¹P-NMR (relativ ext. H₃PO₄, a = J(¹⁸³W-³¹P), b = J(³¹P-³¹P)) C-PCH₃ 38.1 (4.3^b), W-PCH₃-12.8 (303.8^a/4.3^b).

4. [1-Carbonyl-1-(η⁵-cyclopentadienyl)-2-methyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-4-trimethylphosphoranyliden-1-wolframa-2-thia-5-oxa-cyclopenten-3]-tetrafluoroborat (3b)

Wie unter 3. beschrieben setzt man eine Lösung von 0.4 g (0.65 mmol) **2b** in 20 ml Dichlormethan bei -78 °C mit 0.1 ml (1.3 mmol) Trimethylphosphin um und arbeitet analog auf. Gelbes Pulver. Ausbeute 0.43 g (96% bez. auf **2b**). Gef.: C, 37.83; H, 5.11; P, 8.72; S, 4.84. C₂₂H₃₃BF₄O₂P₂SW (694.2) ber.: C, 38.07; H, 4.79; P, 8.92; S, 4.62%.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, relativ CHDCl₂ = 5.4 ppm, ³¹P-¹H-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) C₆H₄ 7.20 (m, 4H), C₅H₅ 5.22 (d/1.8, 5H), CH₃ 2.36 (d/2.6, 3H), SCH₃ 2.40 (s, 3H), W-PCH₃ 1.78 (d/9.2, 9H), C-PCH₃ 1.75 (d/12.4, 9H).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F.R. Kreissl, H. Keller, Angew. Chem., 98 (1986) 924; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 904.
- 2 F.R. Kreissl, F.X. Müller, D.L. Wilkinson, G. Müller, Chem. Ber. 122 (1989) 289.
- 3 Hans Keller, Dissertation, Techn. Univ. München 1987.
- 4 N. Ullrich, C. Stegmair, F.R. Kreissl, unveröffentl. Ergebnisse.
- 5 E.O. Fischer, T.L. Lindner, F.R. Kreissl, J. Organomet. Chem. 112 (1976) C27.
- 6 W. Uedelhoven, K. Eberl, F.R. Kreissl, Chem. Ber. 112 (1979) 3376.
- 7 F.R. Kreissl, N. Ullrich, Chem. Ber. 122 (1989) 1487.
- 8 F.J. Weigert und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 4940.
- 9 T.A. Albright, W.J. Freemann und E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 940.
- 10 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen, R.J. Angelici, Organometallics 3 (1984) 1124.
- 11 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen, R.J. Angelici, Organometallics 5 (1986) 2481.
- 12 C. Rüchardt, G.N. Schrauzer, Chem. Ber. 93 (1960) 1840.
- 13 H. Fischer, Angew. Chem., 95 (1983) 913; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 874.
- 14 H. Hörnig, W. Walther, U. Schubert, Organometallics, 4 (1985) 1905.