

Preliminary communication

Phosphenium-Übergangsmetallkomplexe

XXI *. Schwefel- und Selenaddition an die Metall-Phosphor-Doppelbindung der zweikernigen Phosphinidenkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{PMes}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) **

Ulrich-Andreas Hirth, Wolfgang Malisch und Harald Käb

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
 W-8700 Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Mai 1992)

Abstract

Interaction of the phosphinidene complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{PMes}[\text{M}'(\text{CO})_3\text{Cp}]$ ($\text{M} = \text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M} = \text{Mo}$; $\text{M}' = \text{W}$) (1a–c) with elemental sulfur or selenium leads to the formation of the three-membered phosphametallacycles $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}-\text{X}-\text{P}(\text{Mes})[\text{M}'(\text{CO})_3\text{Cp}]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) (2a–f) of which 2c has been structurally characterized.

Kürzlich haben wir über die μ^2 -Phosphinidenkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{P}(\text{Mes})-\text{ML}_n$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{ML}_n = \text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{W}), \text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{Mes})\text{W}, \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$) [1–3] berichtet, in denen eine Organophosphiniden-Einheit erstmals eine Stabilisierung durch ein 15- und ein 17-Elektronen-Übergangsmetallfragment erfährt. Zu ihrer Synthese bietet sich die Dimerisierung PH-funktionaler Phospheniumkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{PH}(\text{Mes})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [2] an, außerdem die Deprotonierung von Bis(metallo)phosphoniumsalzen [3], die eine spontane Decarbonylierung unter M–P-Doppelbindungsbildung nach sich zieht. Das letztgenannte Verfahren, das von den sekundären Metallo-phosphanen $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{PH}(\text{Mes})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) seinen Ausgang nimmt [4], erweist sich auch als ein problemloser Zugang zu heteronuclearen Vertretern [1]. Diese Systeme lassen sich alternativ als Metallophospheniumkomplexe beschreiben, was ein für diese Verbindungsklasse typisches, zur Beanspruchung der M=P-Einheit führendes Additionsverhalten erwarten läßt [5].

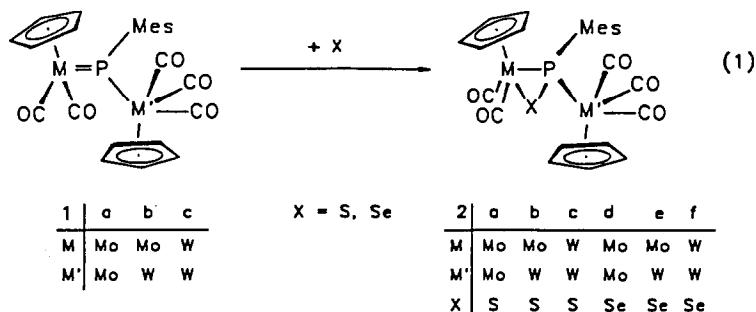
Correspondence to: Prof. Dr. W. Malisch.

* XX. Mitteilung, s. Ref. 1.

** Diese Ergebnisse entstammen der Dissertation von Ulrich-Andreas Hirth, Universität Würzburg, 1991.

Wir haben nun diese Möglichkeit anhand der Umsetzung von **1a–c** mit elementarem Schwefel und Selen überprüft und im Sinne einer [2 + 1]-Cycloaddition die Bildung von Komplexen mit einem Wolfram–Phosphor–Chalkogendreiringanordnung realisiert.

Setzt man **1a–c** bei Raumtemperatur in Toluol mit elementarem Schwefel bzw. Selen (rote Modifikation!) um, so findet kontrollierte Addition eines Chalkogenatoms an die M=P-Einheit gemäß Gl. 1 statt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung werden die Metallacyklen **2a–f** in einer Ausbeute von 62–71% als braune bis rotbraune, kristalline Feststoffe isoliert, die sich kurzzeitig an Luft aufbewahren lassen und in aromatischen Kohlenwasserstoffen gute Löslichkeit zeigen.



Im Vergleich zu bis(organyl)-substituierten Phosphenium-Komplexen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{PR}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$), deren Reaktionszeiten für Chalkogenadditionen im Sekunden- bis Minutenbereich liegen [6], benötigt die Umsetzung von **1c** mit Schwefel 4 Stunden, die mit Selen sogar 24 Stunden. Der hieraus ableitbare, stark reaktivitätsmindernde Einfluß des $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}$ -Substituenten dürfte von dessen ausgeprägtem Elektronendonorumvermögen herrühren, das die $\text{M}^{\delta(-)}-\text{P}^{\delta(+)}$ -Bindungspolarität abbaut. **2a–f** enthalten das Thioxo- bzw. Selenoxophosphan $\text{MesP}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) als Brückenligand, das über eine η^2 -Koordination der P=X-Einheit und eine σ -Koordination des Phosphors Stabilisierung erfährt.

Die zu **2a** analoge Phenyl-Verbindung ist bereits bekannt. Ihre Darstellung erfolgte über die Metallierung von Phenylthiophosphorsäuredichlorid mit $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ [7a], die Umsetzung von Tetracarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdän mit Lawessons Reagens [7b] und die Abfangreaktion des thermisch aus Phosphol-1-sulfid-Dien-Addukten freigesetzten Phenylthiooxophosphan mittels Hexacarbonyl-bis(cyclopentadienyl)dimolybdän [7c]. Die Ausbeuten liegen bei diesen Verfahren mit 2 bis 31% jedoch deutlich niedriger als bei dem in Gl. 1 realisierten [2 + 1]-Cycloadditionsprinzip, nach dem erstmals auch die Erzeugung heteronuclearer Systeme und der Aufbau eines Organooxoselenophosphans am Metall gelingt.

Die Konstitution von **2a–f** wird durch die NMR-Daten [8*] sowie im Falle von **2c** durch eine Röntgenstrukturanalyse [9*] sichergestellt. Die sterisch anspruchsvolle Situation am Phosphor führt zur gehinderten Rotation des Mesitylliganden, was im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum das Auftreten von zwei diskreten

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Signalen bzw. einem stark verbreiterten Signal für die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der *ortho*-Methylgruppen und der *o*- und *m*-Ringkohlenstoffatome bedingt. Die ^{31}P -NMR-Resonanzen von **2a–f** sind gegenüber denen der korrespondierenden Phospheniumkomplexe **1a–c**, die bei 395.0 (**1a**) 361.0 (**1b**) bzw. 256.8 (**1c**) ppm auftreten um 400 bis 450 ppm zu höherem Feld verschoben, wobei entgegen dem üblichen Trend die Natur des Chalkogenatoms ohne Einfluß ist [10].

Die Kopplung des Phosphoratoms von **2b,c,e,f** zum Wolframatom der $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}]$ -Einheit ($J(\text{PW}) = 144.1\text{--}152.4$ Hz) fällt geringer aus als die zu Wolfram im Ring (172.9 (**2c**), 180.7 Hz (**2f**)), die gegenüber $J(\text{PW})$ der $\text{W}=\text{P}$ -Einheit von **1c** um über 300 Hz reduziert ist. Insgesamt findet sich eine gute Korrelation dieser Werte mit den $\text{W}\text{--}\text{P}$ -Bindungsabständen [10]. Die für **2d–f** ermittelten $^1\text{J}(\text{PSe})$ -Kopplungen von 380.8–413 Hz deuten für die $\text{P}\text{--}\text{Se}$ -Einheit partiellen Doppelbindungscharakter an [10].

Die Röntgenstrukturanalyse von **2c** zeigt eine quadratisch monopyramidale Koordination der Liganden am W1 -Atom, die sich aus dem in apikaler Position befindlichen C_5H_5 -Ring, zwei nahezu linear gebundenen CO -Gruppen und der η^2 -gebundenen SP -Einheit aufbaut. Der dreigliedrige Metallacyclus $\text{W}\text{--}\text{P}\text{--}\text{S}$ bildet auf Grund des annähernd gleichen Wertes des $\text{W}\text{--}\text{P}$ - und $\text{W}\text{--}\text{S}$ -Bindungsabstands (2.474, 2.499 Å) und der Winkel $\text{W}\text{--}\text{S}\text{--}\text{P}$ und $\text{W}\text{--}\text{P}\text{--}\text{S}$ (65.1, 66.4°) ein gleichschenkliges Dreieck aus. Der vergleichsweise kurze ($\text{S}\text{--}\text{P}$)-Bindungsabstand von 2.043 Å indiziert partiellen Doppelbindungscharakter [7a,c], während der $\text{W}\text{--}\text{S}$ -

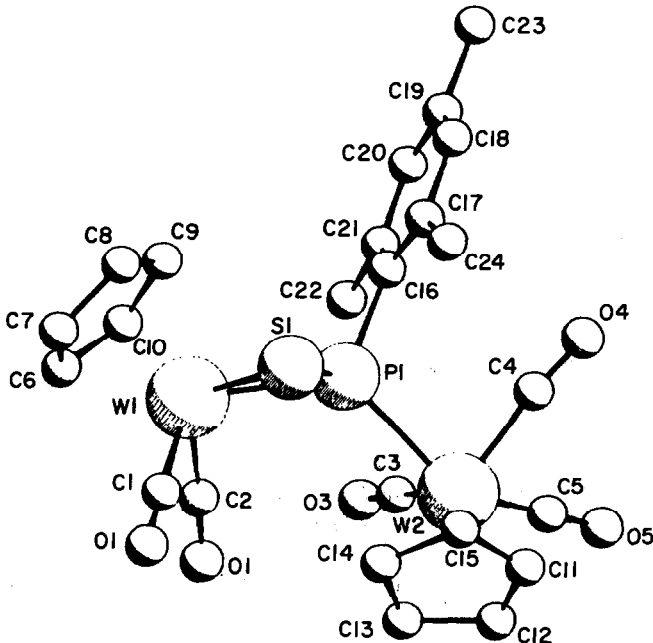


Fig. 1. Molekülstruktur von **2c** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°): $\text{W}(1)\text{--}\text{S}(1)$ 2.499(4), $\text{W}(1)\text{--}\text{P}(1)$ 2.474(4), $\text{S}(1)\text{--}\text{P}(1)$ 2.043(5), $\text{W}(2)\text{--}\text{P}(1)$ 2.593(4), $\text{P}(1)\text{--}\text{C}(16)$ 1.87(1), $\text{S}(1)\text{--}\text{W}(1)\text{--}\text{P}(1)$ 48.5(1), $\text{W}(1)\text{--}\text{S}(1)\text{--}\text{P}(1)$ 65.1(1), $\text{W}(1)\text{--}\text{P}(1)\text{--}\text{W}(2)$ 126.1(2), $\text{W}(1)\text{--}\text{P}(1)\text{--}\text{S}(1)$ 66.4(1), $\text{W}(2)\text{--}\text{P}(1)\text{--}\text{S}(1)$ 116.5(2), $\text{W}(2)\text{--}\text{P}(1)\text{--}\text{C}(16)$ 112.5(4), $\text{S}(1)\text{--}\text{P}(1)\text{--}\text{C}(16)$ 107.6(5).

Abstand mit 2.499 Å den Wert einer Wolfram–Schwefel-Einfachbindung übersteigt [11]. Mit 2.474 Å liegt der W1–P1-Bindungsabstand in der für die Koordination von Phosphanen an Wolfram typischen Größenordnung. Er wird vom W(2)–P(1)-Bindungsabstand (2.593 Å) zum *exo*-ständigen [Cp(CO)₃W]-Organometallfragment deutlich übertroffen. **2c** ist strukturell analog zum Molybdänkomplex Cp₂Mo₂(μ,η²-SPPPh)(CO)₅, für den ebenfalls eine Strukturanalyse vorliegt [7c]. Im Vergleich zum W=P-Doppelbindungskomplex **1c** [2] ergibt sich als Folge der Schwefeladdition eine Elongation der W–P-Bindung um 0.20 Å, eine Verengung des Winkels W–P–W um 6° und die Auslenkung des Cp(CO)₃W-Liganden um 19.2° aus der ursprünglich zur Cyclopentadienyleinheit nahezu orthogonalen P(1)–W(2)–C(16)-Ebene [2].

Literatur und Bemerkungen

- 1 U.-A. Hirth und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) C20.
- 2 U.-A. Hirth, M. Schmeußer, Th.A. Bright, H. Käß, W. Malisch, H. Bertagnolli, T.S. Ertel und S. Hückmann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 3 U.-A. Hirth, M. Schmeußer, Th.A. Bright, H. Käß, W. Malisch, H. Bertagnolli, T.S. Ertel und S. Hückmann, in Vorbereitung.
- 4 U.-A. Hirth, W. Malisch, M. Nieger und E. Niecke, in Vorbereitung.
- 5 K. Jörg, W. Malisch, A. Meyer, W. Reich und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 103; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 92; W. Malisch, A. Meyer und K. Jörg, *Phosphorus Sulfur*, 30 (1987) 205; E. Groß, K. Jörg, K. Fiedertling, A. Göttlein, W. Malisch und R. Boese, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 705; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 738.
- 6 W. Malisch und M. Schmeußer, in Vorbereitung.
- 7 (a) E. Lindner, K. Auch, G.A. Weiß, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 3076; (b) H. Alper, F.W.B. Einstein, J.-F. Petrignani und A.C. Willis, *Organometallics*, 2 (1983) 1422; (c) R. Hussong, H. Heydt, G. Maas und M. Regitz, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1263.
- 8 Spektroskopische Daten von Cp(CO)₂M¹–P(Mes)₂[M²(CO)₃Cp]X (X = S, Se) (**2a–f**):
2a: ¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 6.60 (s(breit), 2H, *m*-H); 4.73 (s, 5H, H₅C₅Mo¹); 4.68 (d, ³J(HCMoP) = 0.9 Hz, 5H, H₅C₅Mo²); 3.11 (s, 3H, *o*-CH₃); 2.80 (s, 3H, *o*-CH₃); 2.00 (s, 3H, *p*-CH₃). ³¹P-NMR (Benzol): δ = –53.2 ppm (s). IR (Benzol): ν(CO) = 2026 (s), 1950 (vs) [Mo(CO)₃Cp]; 1922 (s), 1834 (m), 1812 (sh) [Mo(CO)₂Cp] cm^{–1}.
2b: ¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 6.60 (s(breit), 2H, *m*-H); 4.73 (s, 5H, H₅C₅Mo); 4.73 (s, 5H, H₅C₅W); 3.10 (s, 3H, *o*-CH₃); 2.80 (s, 3H, *o*-CH₃); 2.03 (s, 3H, *p*-CH₃). ³¹P-NMR (Benzol): δ = –95.1 ppm (s, ¹J(PW) = 146.5 Hz). IR (Benzol): ν(CO) = 2024 (s), 1945 (vs) [W(CO)₃Cp]; 1922 (s), 1834 (m) [Mo(CO)₂Cp] cm^{–1}.
2c: ¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 6.60 (s(breit), 2H, *m*-H); 4.78 (d, ³J(HCWP) = 1.0 Hz, 5H, H₅C₅W²); 4.77 (s, 5H, H₅C₅W¹); 3.12 (s, 3H, *o*-CH₃); 2.76 (s, 3H, *o*-CH₃); 2.04 (s, 3H, *p*-CH₃). ¹³C-NMR (Chloroform-*d*₁): δ = 249.4 (d, ²J(CW¹P) = 12.9 Hz, W¹CO(*trans*-P)); 234.2 (s, W¹CO(*cis*-P)); 222.6 (s, W²CO(*trans*-P)); 215.8 (s(breit), W²CO(*cis*-P)); 139.8 (d, ²J(CCP) = 23.3 Hz, *o*-C); 138.9 (d, ²J(CCP) = 18.8 Hz, *o*-C); 138.2 (s, *p*-C); 128.6 (d, ³J(CCCP) = 5.8 Hz, *m*-C); 128.4 (d, ³J(CCCP) = 9.2 Hz, *m*-C); 111.8 (d, ¹J(CP) = 34.7 Hz, *i*-C); 95.2 (s, C₅H₅W¹); 92.7 (s, C₅H₅W²); 26.6 (s, *o*-CH₃); 23.6 (d, ³J(CCCP) = 16.2 Hz, *o*-CH₃); 20.8 ppm (s, *p*-CH₃). ³¹P-NMR (Benzol-*d*₆): δ = –147.4 ppm (s, ¹J(PW¹) = 172.9 Hz; ¹J(PW²) = 152.4 Hz). IR (Benzol): ν(CO) = 2022 (s), 1943 (vs) [W(CO)₃Cp]; 1913 (s), 1824 (s) [W(CO)₂Cp] cm^{–1}.
2d: ¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 6.67 (s, 1H, *m*-H); 6.55 (d, ⁴J(HCCCP) = 5.4 Hz, 1H, *m*-H); 4.72 (s, 5H, H₅C₅Mo¹); 4.67 (d, ³J(HCMoP) = 1.2 Hz, 5H, H₅C₅Mo²); 3.10 (s, 3H, *o*-CH₃); 2.82 (s, 3H, *o*-CH₃); 2.01 ppm (s, 3H, *p*-CH₃). ³¹P-NMR (Benzol-*d*₆): δ = –51.3 ppm (s, ¹J(PSe) = 412.6 Hz). IR (Benzol): ν(CO) = 2026 (s), 1950 (vs) [Mo(CO)₃Cp]; 1921 (s), 1835 (m) [Mo(CO)₂Cp] cm^{–1}.
2e: ¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 6.68 (s, 1H, *m*-H); 6.56 (d, ⁴J(HCCCP) = 5.1 Hz, 1H, *m*-H); 4.72 (s, 5H, H₅C₅Mo); 4.71 (d, ³J(HCWP) = 1.2 Hz, 5H, H₅C₅W); 3.11 (s, 3H, *o*-CH₃); 2.83 (s, 3H, *o*-CH₃); 2.04 (s, 3H, *p*-CH₃). ³¹P-NMR (Benzol-*d*₆): δ = –93.2 ppm (s, ¹J(PW) = 144.1 Hz, ¹J(PSe) = 410.2 Hz). IR (Benzol): ν(CO) = 2023 (s), 1940 (vs) [W(CO)₃Cp]; 1914 (s), 1820 (m) [Mo(CO)₂Cp] cm^{–1}.

2f. $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 6.68$ (s, 1H, *m*-H); 6.56 (d, $^4J(\text{HCCCP}) = 5.1$ Hz, 1H, *m*-H); 4.77 (d, $^3J(\text{HCWP}) = 1.5$ Hz, 5H, $\text{H}_5\text{C}_5\text{W}^2$); 4.76 (s, 5H, $\text{H}_5\text{C}_5\text{W}^1$); 3.13 (s, 3H, *o*- CH_3); 2.78 (s, 3H, *o*- CH_3); 2.05 (s, 3H, *p*- CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = -148.1$ ppm (s, $^1J(\text{PW}^1) = 180.7$ Hz, $^1J(\text{PW}^2) = 148.9$ Hz, $^1J(\text{PSe}) = 380.8$ Hz). IR (Benzol): $\nu(\text{CO}) = 2020$ (s), 1939 (vs) [$\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$]; 1912 (s), 1821 (m) [$\text{W}(\text{CO})_2\text{Cp}$] cm^{-1} .

- 9 Kristallstrukturanalyse von **2c**: Einkristalle werden durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung der Verbindung erhalten (25°C); Kristallgröße 0.30×0.20×0.30 mm, Kristallfarbe rot; orthorombische Elementarzelle, $a = 12.705(2)$, $b = 15.220(4)$, $c = 25.257(7)$ Å, $V = 4884(4)$ Å³; $Z = 8$; $d_{\text{ber}} = 2.23$ g cm⁻³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 97.98$ cm⁻¹; Raumgruppe: *Pbca* (Nr. 61); Mo- $K\alpha$ -Strahlung, Wellenlänge = 0.71069 Å, Graphitmonochromator, Enraf-Nonius CAD 4. 4400 unabhängige Reflexe, davon 3050 beobachtete, [$F_o > 3\sigma(F_o)$] (ω/θ -scan, $1.5^\circ < \theta < 26^\circ$, $T = 20^\circ\text{C}$). Lp- und empirische Absorptionskorrektur (min. Transmission 41.75%). Strukturauflösung durch direkte Methoden (SHELXS-86). Alle Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet (C-H-Abstand 0.95 Å) und nach der Riding-Methode verfeinert. $R = 0.040$, $R_w = 0.046$ (298 Parameter, "unit weights", alle Wasserstoffatome anisotrop, Enraf-Nonius SDP); Restelektronendichte 2.19 e Å⁻³ (am Wolframatom). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56592, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 10 J.G. Verkade und J.A. Mosko, Phosphorus-31 NMR Spectroscopy, in Stereochemical Analysis, Verlag Chemie, Weinheim, 1987, S. 453.
- 11 N.M. Agh-Atabay, J.L. Davidson, G. Douglas und K.W. Muir, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987) 1525.