

*Journal of Organometallic Chemistry*, 436 (1992) C17–C20  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22956PC

Preliminary communication

## Zur Addition des Thiomethyl-Kations an die Wolfram–Kohlenstoff-Doppelbindung in $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Tol})\text{PR}_2][\text{PF}_6]$

Josef Ostermeier, Wolfgang Schütt und Fritz R. Kreißl

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
 W-8046 Garching (Germany)*

(Eingegangen den 13. Mai 1992)

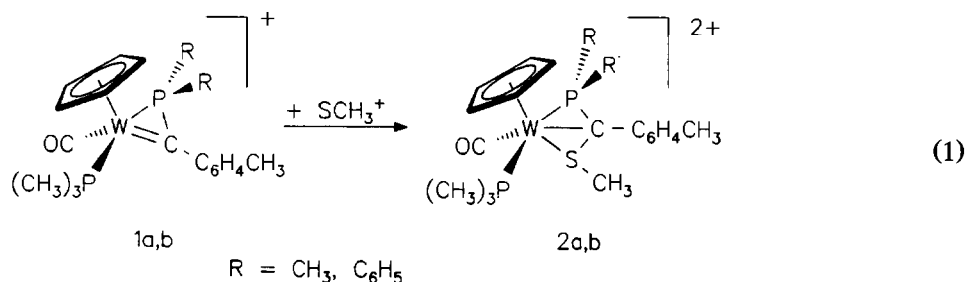
### Abstract

Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(trimethylphosphine)( $\eta^2$ -(dimethylphenylphosphino)-4-methylphenylcarbene)tungsten hexafluorophosphate reacts with dimethyl(methylthio)sulfonium tetrafluoroborate to yield the dicationic complexes tungstaphosphathiabicyclo[1.1.0]butane.

Die in milder Decarbonylierung von Wolframa-phospha-bicyclo[1.1.0]butanon-Verbindungen [1,2] zugänglichen kationischen  $\eta^2$ -Phosphinocarbenkomplexe des Wolframs  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Tol})\text{PR}_2][\text{PF}_6]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) zeichnen sich durch einen nukleophilen Carbenkohlenstoff aus. In dieser Hinsicht gleichen sie den kationischen  $\eta^2$ -Thiocarbenkomplexen  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}][\text{BF}_4]$  [3–6] ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{alkyl}, \text{aryl}$ ;  $\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$ ), unterscheiden sich hingegen signifikant von Angelicis  $[(\text{HB}(\text{pz})_3)(\text{CO})_2\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{H})\text{SMe}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  [7,8]: Neben der Protonierung des Carbenkohlenstoffatoms läßt sich die Wolfram-Kohlenstoff-Doppelbindung auch durch das Thiomethyl-Kation  $\text{SCH}_3^+$  überspannen, wie die Umsetzung von  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Tol})\text{PR}_2][\text{PF}_6]$  [2] ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) (**1a,b**) mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat [9] zeigt, welche in Dichlormethan in glatter Reaktion zu entsprechenden Wolframa-phospha-thia-bicyclo[1.1.0]butan-Verbindungen **2a,b** führt.

Die neuen, dikationischen Komplexe **2a,b** fallen als gelbe, diamagnetische Kristallpulver an, welche sich in Nitromethan oder Acetonitril gut lösen. Die Überbrückung der Wolfram-Kohlenstoff-Doppelbindung durch das Thiomethylkation äußert sich im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Lösungsspektrums [Perkin Elmer vom Typ 1600 Series FT-IR mit  $\text{CaF}_2$ -Küvetten,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ] infolge der Positivierung in einer deutlichen Verschiebung der jeweiligen sehr starken Absorption nach höheren Wellenzahlen (**2a**:  $2026 \text{ cm}^{-1}$ , **2b**:  $2032 \text{ cm}^{-1}$ ).

Correspondence to: Dr. F.R. Kreißl.



Die Addition des  $\text{SCH}_3^+$ -Kations führt in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Tab. 1) beider Wolframa-phospha-thia-bicyclo[1.1.0]butan-verbindungen **2a,b** zu einer Verschiebung aller Signale nach höheren Feldstärken, wobei sich deren Zuordnung auf die entsprechenden Wolframa-dithia-bicyclobutan-Komplexe [2] stützt.

Die Methylgruppen der  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Einheit in **2a** ergeben aufgrund ihrer magnetischen Nichtäquivalenz im Wolfram-Phosphor-Kohlenstoff-Dreiring jeweils zwei getrennte Dubletts. Die zugehörigen  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten sind verglichen mit dem Aufspaltungswert koordinierten Trimethylphosphins deutlich vergrößert und liegen in einem Bereich der für ylidische oder Phosphoniummethylgruppen gefunden wird [2,10].

Das  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2b** [ $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , JEOL-JNM-GX 270, 67.94 MHz, Chemische Verschiebungen relativ  $\text{CD}_2\text{NO}_2 = 62.8$  ppm;  $^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern: W-CO  $\delta$  208.7 ppm (dd/10.1; 4.6 Hz),  $\text{C}_6\text{H}_5/4$  144.1–120.5 ppm (m), W-C 66.7 ppm (dd/13.3 Hz; 6.0 Hz),  $\text{C}_5\text{H}_5$  93.5 ppm,  $\text{SCH}_3$  26.6 ppm (d/10.1 Hz),  $\text{CH}_3$  21.5 ppm,  $\text{PCH}_3$  20.1 ppm (d/36.8 Hz)] läßt sich mit der Formulierung als Bicyclus zwanglos vereinbaren. Der auffälligste Unterschied gegenüber **1b** liegt in der starken zusätzlichen Abschirmung des ehemaligen Carbenkohlenstoffatoms und im Auftreten eines neuen Signals für die  $\text{SCH}_3$ -Gruppe.

In den protonenrauschentkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (JEOL-JNM-GX 270, 109.37 MHz, Nitromethan, relat. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{extern}) = 0$  ppm) [**2a**:  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ :  $\delta = -35.7$  ppm, d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 30.0$  Hz,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 251.6$  Hz;  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ :  $\delta = -56.0$  ppm, d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 30.0$  Hz,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 164.0$  Hz;  $\text{PF}_6^-$ :  $\delta = -143.3$  ppm, h,  $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 707.8$  Hz; **2b**:  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ :  $\delta = -37.1$  ppm, d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 24.2$  Hz,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 257.4$  Hz;  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ :  $\delta = -53.2$  ppm, d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 24.2$

Tabelle 1

$^1\text{H}$ -NMR-Daten von **2a,b** in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , JEOL-JNM-GX 270, 270 MHz, Chemische Verschiebungen relativ  $\text{CD}_2\text{HNO}_2 = 4.33$  ppm; Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

	<b>2a</b>	<b>2b</b>
$\text{C}_6\text{H}_4$	7.48 (4H,m)	7.52 (4H,m)
$\text{C}_5\text{H}_5$	6.11 (5H,d/2.0)	6.41 (5H,d/1.5)
$\text{SCH}_3$	2.62 (3H,s)	2.52 (3H,s)
$\text{CH}_3$	2.44 (3H,s)	2.45 (3H,s)
$\text{PR}_2$	2.12 (3H,d/12.7)	7.81 (10H,m)
	2.02 (3H,d/12.7)	
$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	1.78 (9H,d/9.8)	1.52 (9H,d/9.8)

Hz,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 159.0$  Hz;  $\text{PF}_6$ :  $\delta = -143.3$  ppm, h,  $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 707.8$  Hz] findet man im Vergleich zu einzähnigen Phosphinliganden zum einen die für Wolfram-Phosphor-Kohlenstoff-Dreiringe charakteristisch starke Abschirmung des Ringphosphoratoms sowie dessen kleine ( $^{183}\text{W}-^{31}\text{P}$ )-Kopplungskonstante [11]).

Die Resonanzen der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (Bruker AC 250) [ $\text{PF}_6$ :  $\delta = 5.49$  ppm, d,  $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 707.8$  Hz;  $\text{BF}_4$ :  $\delta = -72.34$  ppm] beweisen zweifelsfrei das Vorliegen von **2b** als Doppelsalz.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen (Finnigan MAT90) liefern für **2a** mit der FAB-Methode die Fragmentationen  $[\text{M} - \text{PMe}_3]^+$  mit  $m/z = 503$  und  $[\text{M} - \text{PMe}_3 - \text{CO}]^+$  mit  $m/z = 475$ . Als Hauptsignale des Felddesorptionsspektrums von **2b** erscheinen die Fragmente  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  mit  $m/z = 673$  und  $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{CO}]^+$  mit  $m/z = 645$ .

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

### 1. [1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2,4-trimethyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phospha-4-thia-bicyclo[1.1.0]butan]-tetrafluoroborat / hexafluorophosphat (**2a**)

Zu einer Lösung von 0.25 g (0.37 mmol) **1a** in 5 ml Dichlormethan gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  0.073 g (0.37 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat in 80 ml Dichlormethan. Während des Auftauens schlägt die Farbe der Lösung nach Gelb um. Nach 24 h Rühren filtriert man den gelben Niederschlag ab, wäscht mit Dichlormethan und fällt das Produkt aus Acetonitril/Dichlormethan/Ether/Pentan um. Trocknen am Hochvakuum liefert **2a** als gelbes Pulver. Ausb.: 0.28 g (96%). Gef.: C, 30.37; H, 3.84.  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{OBF}_{10}\text{P}_3\text{SW}$  (796.1) ber.: C, 30.17; H, 3.79%.

### 2. [1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4-methyl-2,2-diphenyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phospha-4-thia-bicyclo[1.1.0]butan]-tetrafluoroborat / hexafluorophosphat (**2b**)

Analog zu 1. werden 0.42 g (0.52 mmol) **1b** in 5 ml Dichlormethan mit 0.10 g (0.52 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat in 80 ml Dichlormethan umgesetzt. Entsprechende Aufarbeitung ergibt **2b** als gelbes Pulver. Ausb.: 0.45 g (94.5%). Gef.: C, 39.15; H, 3.81.  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{OBF}_{10}\text{P}_3\text{SW}$  (920.2) ber.: C, 39.15; H, 3.72%.

**Dank.** Wir danken Frau R. Dumitrescu für die Aufnahme der Massenspektren, Frau I. Liß und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 F.R. Kreißl, M. Wolfgruber und W.J. Sieber, J. Organomet. Chem., 270 (1984) C4.
- 2 F.R. Kreißl und M. Wolfgruber, Z. Naturforsch., Teil B, 43 (1988) 1307.

- 3 F.R. Kreißl und H. Keller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 924; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 904.
- 4 F.R. Kreißl, F.K. Müller, D.L. Wilkinson und G. Müller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 289.
- 5 W. Schütt, N. Ullrich und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) C5.
- 6 C.M. Stegmair und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) C6.
- 7 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen und R.J. Angelici, *Organometallics*, 3 (1984) 1124.
- 8 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen und R.J. Angelici, *Organometallics*, 5 (1986) 2481.
- 9 H. Meerwein, K.F. Zenner und R. Gibb, *Ann. Chem.*, 688 (1965) 67.
- 10 H. Schmidbaur und G. Blaschke, *Z. Naturforsch., Teil B*, 35 (1980) 584.
- 11 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.