

### Preliminary communication

## ZUR DARSTELLUNG VON $\alpha$ -*trans*-BROMOTRICARBONYLTRIMETHYLPHOSPHANWOLFRAM-*p*-METHYLBENZYLIDEN-TRIMETHYLPHOSPHORAN

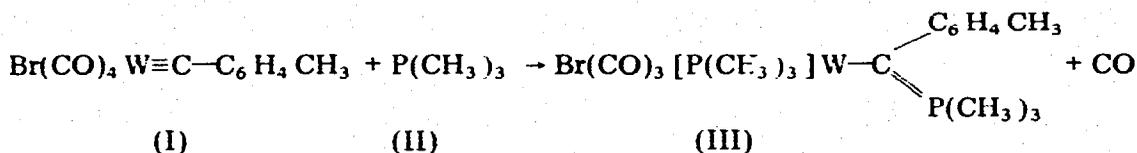
FRITZ R. KREISSL\*, WOLFGANG UEDELHOVEN und ALEXANDER RUHS

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, München (Deutschland)*

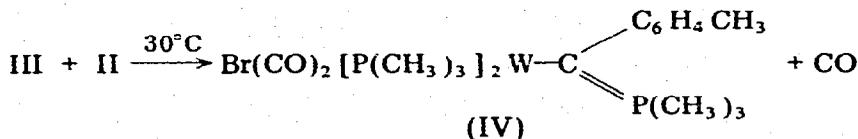
(Eingegangen den 28. April 1976)

Bei *trans*-Halogenotetracarbonylchrom-substituierten Phosphoryliden der allgemeinen Art  $X(\text{CO})_4 \text{Cr}[\text{C}(\text{R}')(\text{PR}_3)]$  ( $X = \text{Halogen}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , *p*, 2,4,6-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2$ ) lassen sich sowohl die Halogenliganden als auch die Phosphane und die organischen Substituenten  $\text{R}'$  variieren [1,2]. Ungeklärt jedoch blieb die Frage nach der Übertragbarkeit dieses Komplexstyps auf andere Übergangsmetalle.

*trans*-Bromotetracarbonyltolylcarbinwolfram (I) [3] reagiert mit Trimethylphosphan (II) bei  $-50^\circ\text{C}$  unter Ylidbildung und zusätzlich unter Substitution eines CO-Liganden.



Bei höheren Temperaturen führt die Umsetzung von III mit weiterem II unter einer erneuten Carbonylsubstitution zu IV.



III und IV fallen als gelbe, diamagnetische Kristalle an, welche sich in Methylchlorid oder Aceton relativ gut, in Äther oder Hexan hingegen kaum lösen. Die den Tolylderivate III und IV entsprechenden Phenylkomplexe [4] weisen weitaus ungünstigere Lösungseigenschaften auf.

Die Strukturen der neuen Komplexe III und IV liessen sich mit Hilfe IR- und NMR-spektroskopischer Untersuchungen, sowie durch Elementaranalyse klären.

Das  $\nu(\text{CO})$ -Spektrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigt für III eine meridionale Anordnung

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-VERSCHIEBUNGEN VON III UND IV IN CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> IN ppm, RELAT. CDHCl<sub>2</sub> 5.4 ppm (Multiplizität und Kopplungskonstante (Hz) in Klammern.)

Verbindung	δ(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	δ(CH <sub>3</sub> )	δ(C-PCH <sub>3</sub> )	δ(W-PCH <sub>3</sub> )
III	7.48 (M)	2.27 (D. 1.5)	1.68 (D. 12.8)	1.63 (D. 7.5)
IV	7.25 (M)	2.23 (br)	1.77 (D. 12.3)	1.61 (D. 8.3) 0.90 (D. 7.2)

TABELLE 2

<sup>13</sup>C-NMR-SPEKTRUM VON III IN CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Chem. Verschiebungen relat. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 54.2 ppm, Bruker Multikern Spektrometer HFX-90: Kopplungskonstanten (Hz) in Klammern.)

δ(W-C)	δ(CO)	δ(CO)	δ(C(1)(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ))	δ(C <sub>O,m,p</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ))	δ(CH <sub>3</sub> )	δ(W-PCH <sub>3</sub> )	δ(C-PCH <sub>3</sub> )
239.6 (7.3)	212.3 (12.2)	205.9 (7.3)	142.5 (4.9)	136.2 129.8	21.36 —	18.3 (29.3)	13.1 (53.7)

der drei CO-Liganden (2019w, 1922s, 1890vs cm<sup>-1</sup>) und für IV eine *cis*-Stellung beider Carbonylliganden (1923, 1822 cm<sup>-1</sup>).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beider Komplexe III und IV finden sich die zu erwartenden Signale (s. Tabelle 1).

Die Aufspaltungen bzw. die Verbreiterung der Methylsignale sind auf eine Kopplung der Protonen mit den <sup>31</sup>P-Kernen zurückzuführen. Das Auftreten zweier Signale bei IV der direkt am Wolfram koordinierten P-Methylgruppen lässt sich mit einer sterisch unterschiedlichen Lage dieser bezüglich des *p*-Methylbenzyliden-trimethylphosphoran-Liganden erklären.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von III finden sich neun Signale (s. Tabelle 2), die teilweise infolge Wechselwirkung mit den Phosphorkernen in Dubletts aufgespalten werden.

Das am Wolfram koordinativ gebundene Kohlenstoffatom erfährt im Vergleich zum Carbinkohlenstoff in I eine leichte Verschiebung nach höheren Feldstärken, während die Carbonyl-Kohlenstoffatome leicht geschirmt werden. Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen beider P-Methylgruppen erlauben eine eindeutige Zuordnung dieser. Das Signal bei 13.1 ppm wird mit 53.7 Hz in ein Dublett aufgespalten, wodurch Vierbindigkeit und positive Aufladung des betreffenden Phosphoratoms bewiesen werden [5]. Die Daten der zweiten P-Methylgruppe mit einer Kopplungskonstante von 29.3 Hz stimmen mit denen einer an Übergangsmetalle koordinierten Trimethylphosphangruppe überein [6].

## Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) und in getrockneten (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, Na) und N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

(a) *α-trans-Bromotricarbonyltrimethylphosphanwolfram-p-methylbenzyliden-trimethylphosphoran*. Eine Lösung von 2.39 g (5 mmol) *trans*-Bromo-

tetracarbonyltolylcarbinwolfram (I) [3] in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 0.76 g (10 mmol) Trimethylphosphan (II) [7] versetzt und dann 2 Std. gerührt. Anschliessend fällt man bei  $-78^\circ\text{C}$  durch Zugabe von 5 ml Äther und 50 ml Pentan den Komplex III als gelbes Pulver aus. Durch Umfällen aus Methylenchlorid und Äther/Pentan wird das Ylid gereinigt und hierauf 12 Std. im Hochvakuum getrocknet. Gelbe Kristalle. Ausbeute 2.59 g (86 % bez. auf I). (Gef.: C, 33.61; H, 4.01; P, 10.06.  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BrO}_3\text{P}_2\text{W}$ , ber.: C, 33.86; H, 4.18; P, 10.27%; Mol.-Gew. 603.1).

(b)  *$\alpha$ -trans-Bromodicarbonylbis(trimethylphosphan)wolfram-p-methylbenzyliden-trimethylphosphoran*. In einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer werden 1.21 g (2 mmol) III mit 0.3 g (4 mmol)  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 Std. unter Rückfluss erwärmt, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach rotbraun ändert. Nach dem Einengen chromatographiert man auf Kieselgel über eine kühlbare Säule (l 30 cm,  $\phi$  2 cm) bei  $-25^\circ\text{C}$ . In Äther/Methylenchlorid (2:1) läuft als erste eine gelbe Zone, welche IV enthält. Im Hochvakuum wird das Lösungsmittel abgezogen, der Komplex mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach 10 Std. Trocknen im Hochvakuum erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute 0.91 g (70 % bez. auf III). (Gef.: C, 35.17; H, 5.00; P, 13.62.  $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{BrO}_2\text{P}_3\text{W}$ , ber.: C, 35.05; H, 5.26; P, 14.27%; Mol.-Gew. 651.2).

## Dank

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. D. Sc. h. c. E. O. Fischer sei für die Überlassung wertvoller Institutsmittel und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Bereitstellung des  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzgerätes herzlich gedankt.

## Literatur

- 1 F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 305.
- 2 F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und G. Kreis, unveröffentl. Ergebnisse.
- 3 E.O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 4 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, Chem. Ber., im Erscheinen
- 5 F.J. Weigert und J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 4940.
- 6 E.O. Fischer und K. Richter, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 7 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg. Metal. Org. Chem., 4 (1974) 149.