

Journal of Organometallic Chemistry, 220 (1981) C1–C6
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE PHOSPHANE, ARSANE UND STIBANE

XXVIII*. ÜBERGANGSMETALL-DIPHENYLPHOSPHANE VON MOLYBDÄN UND WOLFRAM; DARSTELLUNG, REAKTIONEN UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG

WOLFGANG MALISCH* und ROMAN MAISCH

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

IAN J. COLQUHOUN und WILLIAM MCFARLANE

Department of Chemistry, City of London Polytechnic, Jewry Street, London EC3 N2EY (Great Britain)

(Eingegangen den 14. August 1981)

Summary

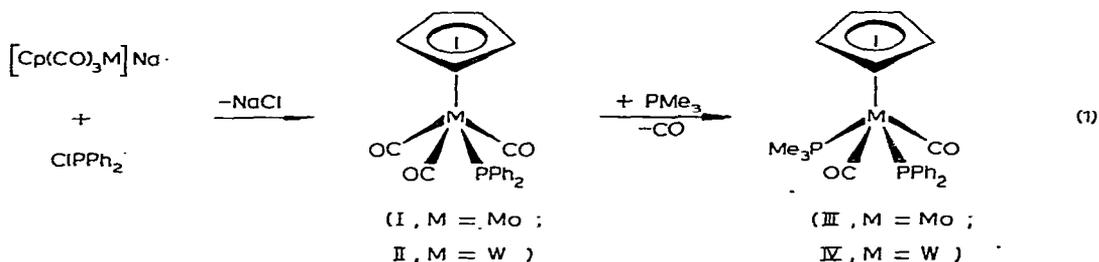
Na[M(CO)₃Cp] (M = Mo, W) and Ph₂PCl react to give the transition metal substituted phosphanes Cp(CO)₃MPPh₂ (I, II), which are transformed to *trans*-Cp(CO)₂PMe₃MPPh₂ (III, IV) via CO/PMe₃-exchange. The high nucleophilicity of the phosphanes I–IV is demonstrated by the spontaneous formation of [Cp(CO)₂LMPPh₂R']Hal (L = CO, PMe₃; R' = H, Me, Br) (V–VIII) with HCl, MeI, Br₂ or Cp(CO)₂LMPPh₂S(Se) (IX–XII) with elementary sulfur or selenium, respectively. IX and X are easily converted to Cp(CO)₂W[η²-PPh₂S(Se)] with loss of CO on thermal treatment or photolysis. The new compounds are characterized by IR spectroscopy, elementary analysis and detailed NMR spectroscopy.

Während Übergangsmetall-diorganoarsane und Übergangsmetall-diorgano-stibane präparativ zugänglich und auch chemisch gut charakterisiert sind [2–4], ist bisher nur eine äusserst begrenzte Anzahl von Phosphanen bekannt, in denen der trivalente Phosphor neben einer σ-gebundenen Metallgruppierung Organosubstituenten trägt [5–8]. Verantwortlich dafür ist die hohe Tendenz Carbonyl- und Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-substituierter Phosphane

*XXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

unter CO-Eliminierung zu R₂P-verbrückten Zwei- oder Mehrkernkomplexen zu aggregieren [9] bzw. unter P-P-Kopplung Diphosphan-Kationkomplexe zu bilden [10].

Wir haben nun gefunden, dass Diphenylphosphido-Komplexe des Molybdäns und Wolframs durch nucleophile Metallierung von Ph₂P-Cl mit den Natriummetallaten Na[M(CO)₃Cp] nach Gl. 1 zugänglich sind. II ist in Substanz fassbar. I ist dagegen nur in Lösung existent, kann aber genauso wie II mit PMe₃ sofort in stabiles Cp(CO)₂PMe₃MPPh₂ (III, IV) überführt werden.



Die CO/PMe₃-Austauschreaktion erfolgt ausschliesslich in *trans*-Stellung zum Diphenylphosphido-Liganden [11].

Während I bereits in Lösung bei Raumtemperatur unter CO-Eliminierung zu nur spektroskopisch nachweisbarem [Cp(CO)₂MoPPh₂]₂ aggregiert, tritt bei II dieser Prozess erst bei 80°C oder UV-Bestrahlung ein. Es entsteht [Cp(CO)₂WPPh₂]₂ vom Schmp. 200°C. III und IV zeigen keinerlei Aggregationstendenz!

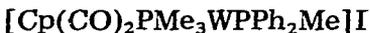
Die in Benzol gut löslichen Metall-phosphane addieren glatt Elektrophile an der Phosphidofunktion, und zwar unter völligem Erhalt der M-P-σ-Bindung. Etherische HCl, MeI bzw. elementares Brom überführen II-IV spontan in die Kationkomplexe V-VIII mit Ph₂PH-, Ph₂PMe- oder Ph₂PBr-Liganden.



(V)



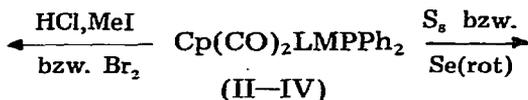
(VI)



(VII)



(VIII)



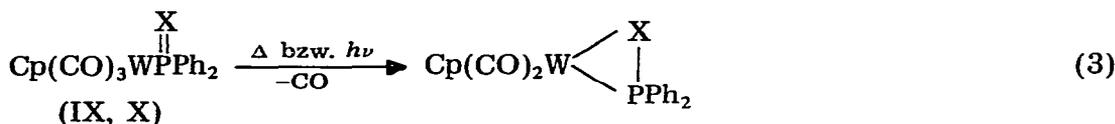
(II-IV)



	L	M	X
IX	CO	W	S
X	CO	W	Se
XI	PMe ₃	Mo	S
XII	PMe ₃	W	S

Schwefel oder Selen oxidieren II–IV in Benzol glatt zu den orange- bzw. blassgelben, unangenehm riechenden Metallphosphin-sulfiden bzw. -seleniden IX–XII, die in hoher Ausbeute analysenrein aus dem Reaktionsmedium ausfallen.

Bei thermischer oder photochemischer Behandlung in Benzol wandeln sich IX und X unter CO-Eliminierung in tiefbraunes XIII und XIV mit "side-on"-gebundener $\text{Ph}_2\text{PS}(\text{Se})$ -Gruppierung um [1,12].



(XIII, X = S;
XIV, X = Se)

XIII und XIV werden von Me_3P weder zu *cis*- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{WPPH}_2(\text{X})$ noch zu $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{WXPPH}_2$ [13] geöffnet, was eine hohe chemische Stabilität des W–P–X-Dreirings indiziert.

Die Konstitution der Phosphor–Metallkomplexe I–XIV wird durch die spektroskopischen Daten belegt (vgl. Tab. 1).

Neben den ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten enthält Tab. 1 auch einige $\delta(^{183}\text{W})$ -Werte (rel. zu $\text{W}(\text{CO})_6$), die aus den Protonen-entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren durch Einstrahlung der ^{183}W -Resonanzfrequenz (ca. 2.48 MHz) erhalten wurden [14–16].

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Arbeiten führt der Ersatz von CO gegen PMe_3 (II→IV; IX→XII) zu einem Anstieg von $\delta(^{183}\text{W})$ um 200–300 ppm [17,18]. Die im Vergleich zu den Halogenen Cl, Br, I geringere Elektronegativität der PPh_2 -Gruppe drückt sich bei Komplexen des Typs $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{X}$ in einer deutlichen Hochfeldverschiebung der ^{183}W -Resonanz von II aus: X = Cl, +1086; Br, +908; I, +494 ppm; PPh_2 , –60 ppm.

Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten in Tab. 1 basieren auf dem positiven Vorzeichen von $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ im Falle von vierfach koordiniertem Phosphor [19]. Als Folge des grösseren s-Charakters des zur P–W-Bindung benutzten Phosphororbitals ist $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ für P^{IV} (fast sp^3 -Hybridisierung) ausnahmslos deutlich grösser als für P^{III} (fast p^3 -Hybridisierung).

Dieses Verhalten ist charakteristisch für die meisten Kopplungen über eine Bindung $^1J(^{31}\text{P}-\text{X})$, die bei einem genügend kleinem s-Überlappungs-Integral zwischen den Bindungsorbitalen von P und X häufig negative Werte annehmen können. Dies wird zwar bei den vorgestellten Wolframphosphanen (II, IV) nicht erreicht, die geringe Grösse von $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}^{\text{III}})$ in II und IV indiziert jedoch, dass auch bei dieser Substanzklasse ein Vorzeichenwechsel auftreten kann.

Die Kopplung $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ ist in IV, das ein dreifach und vierfach koordiniertes Phosphoratom enthält, positiv, in XII, in dem beide Phosphoratomer vierbindig sind, dagegen negativ. Die Vorzeichenänderung der geminalen P–P-Kopplungen ist charakteristisch für einer ganze Reihe von PXP-Systemen, mit X z.B. N, C [20]. An IV und XII wurde dieser Befund erstmals für den Fall eines Übergangsmetalls als Brückenatom X nachgewiesen.

TABELLE 1. NMR- (δ , ppm) UND IR-DATEN ($\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$) VON I-XIV

Komplex ^a	¹ H-NMR ^b		³¹ P- ¹ H-NMR ^{b,c}		δ (¹³ CW) ^d	IR ^d $\nu(\text{CO})$
	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ (5H)	$\delta(\text{H}_2\text{O})_2\text{P}$ (d,9H)	$\delta(\text{H}_2\text{O})_2\text{P}$ (PPh ₂) $\frac{1}{2}J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$	$\delta(^{31}\text{P})$ (PPh ₂) $\frac{1}{2}J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$		
Mo-PPh ₂ (I) ^f	4.7(d)					1993(s)
W-PPh ₂ (II)	1.6					1925(vs,br)
	4.8(d)		-68.3		-60	2001(s)
PMe ₃ Mo-PPh ₂ (III)	4.9(t)	1.06	-31.9	22	(bei -80°C)	1920(vs,br)
	1.7	9.1				1927(s)
PMe ₃ W-PPh ₂ (IV)	4.8(t)	1.12	-55.9	+25	+252	1864(vs,br)
	1.6	9.5	+62.9		(bei 25°C)	1914(s)
[PMe ₃ W-PPh ₂]Cl (V) ^g	5.6(t)	2.12	-20.0	19		1893(vs,br)
	0.7	10.2	191.0			1963(s)
[W-PPh ₂ Me] (VI)	5.2(d)		-3.1		+156	1879(vs,br)
	0.7		+184.3		(bei 25°C)	2053(s)
[PMe ₃ W-PPh ₂ Me] (VII)	5.4(t)	1.86	17.1	22		1954(vs,br)
	1.2	10.4	45.1			1968(s)
[W-PPh ₂ Br] (VIII)	6.1(d)		69.9			1887(vs,br)
	0.6		217.0			2028(s)
W-PPh ₂ (S) (IX)	5.6(d)		20.6		+283	1965(vs,br)
	0.7		(+)153.0 ^h		(bei 25°C)	2028(s)
W-PPh ₂ (Se) (X)	5.6(d)		-9.6			1986(vs,br)
	0.8		152.0			2031(s)
PMe ₃ Mo-PPh ₂ (S) (XI)	5.2(t)	1.6	64.9	26		1960(vs,br)
	1.6	9.2				1934(s)
PMe ₃ W-PPh ₂ (S) (XII)	5.1(t)	1.7	28.4	-22.5	+465	1873(vs,br)
	1.6	9.6	+192.9		(bei 25°C)	1947(s)
W-PPh ₂ -S (XIII)	4.9(d)		12.6			1860(vs,br)
	0.35		233.0			1957(vs)
W-PPh ₂ -Se (XIV)	5.2(d)		25.2			1879(s)
	0.35		248.0			1957(vs)
						1881(s)

^a M = M(CO)₂CP, PMe₃M = M(CO)₂PMe₃CP. ^b In C₆D₆ (I-IV, XIII-XIV), CD₃CN (V, VI), CD₃NO₂ (VII, VIII) bzw. CDCl₃ (IX-XII). Zusätzliche Signale: I-XIV $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$, m, 10H; 7.00-7.79 ppm; VII: $\delta(\text{H}_3\text{CP})$ 2.58 ppm, $\frac{1}{2}J(\text{HCP})$ 9.6 Hz. ^c CH₂Cl₂/10% C₆D₆ (II), CH₂Cl₂/10% CDCl₃ (IX). ^d In C₆H₆ (I-IV), CH₃CN (V-XII) bzw. Pentan (XIII, XIV). ^e Zu hoher Frequenz rel. zu W(CO)₆ (in THF bei 55°C) für das $\Theta(^{13}\text{C}^{13}\text{W})$ 4151878 Hz beträgt. ^f In der Reaktionslösung vermessen. ^g $\delta(\text{PH})$ nicht gefunden; $\nu(\text{PH})(\text{KBr})$ 2282 cm⁻¹. ^h Vorzeichen durch Vergleich mit ähnlichen Molekülen festgelegt. ⁱ Vorzeichen wurde nur in den angegebenen Fällen bestimmt.

Experimenteller Teil

II: Zu einer Suspension von 1030 mg (2.9 mmol) $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ in 20 ml Benzol werden unter Rühren langsam 637 mg (2.9 mmol) Ph_2PCl im gleichen Solvens getropft. Nach 20 min wird von Unlöslichem abgefrittet und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausb.: 996 mg (66%) kastanienrotes II, Schmp. 119°C . Gef.: C, 45.47; H, 3.16. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PW}$ (518.2) ber.: C, 46.36; H, 2.91%. Molmasse 518 (MS, bez. auf ^{184}W). Analog werden aus 610 mg (2.3 mmol) $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ und 505 mg (2.3 mmol) Ph_2PCl 387 mg $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoPPh}_2$ (I) in 20 ml Benzol erhalten. Da sich I beim Versuch der Isolierung zersetzt wird es in Lösung sofort weiter umgesetzt.

III/IV: Eine Lösung von 387 mg (0.9 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoPPh}_2$ /750 mg (1.4 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WPPPh}_2$ in 20 ml Benzol wird bei Raumtemp. mit 91 mg (1.2 mmol)/121 mg (1.6 mmol) PMe_3 versetzt (CO-Entwicklung!). Nach 0.5/24 h Rühren wird von Unlöslichem abgefrittet, das Filtrat eingedampft und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausb.: 292 mg (68%) orangefelbes III vom Schmp. 128°C /490 mg (60%) zitronengelbes IV vom Schmp. 150°C . III/IV: Gef. C, 53.50/46.86; H, 5.06/4.48. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{PMo/W}$ (478.3/566.2) ber.: C, 55.24/46.66; H, 5.06/4.27%. Mol-masse: 402/490 $[\text{M} - \text{PMe}_3]^+$ (MS, bez. auf $^{98}\text{Mo}/^{184}\text{W}$).

V: Eine Lösung von 533 mg (1.02 mmol) IV in 20 ml Benzol wird unter Rühren mit 36 mg (1.02 mmol) HCl , gelöst in 10 ml Ether versetzt. Der sofort gebildete Niederschlag wird abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 433 mg (98%) blassgelbes Pulver (V) Schmp. 185°C . Gef.: C, 43.49; H, 4.44; Cl, 5.37. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PWCl}$ (514.77) ber.: C, 43.80; H, 4.14; Cl, 5.88%.

X: 168 mg (0.32 mmol) II werden in 20 ml Benzol mit 26 mg (0.32 mmol) rotem Selen vereinigt. Nach 10 min Rühren fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb.: 129 mg (90%), Schmp. 182°C . Gef.: C, 40.15; H, 2.63; Se, 13.22. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PWSe}$ (597.12) ber.: C, 40.23; H, 2.70; Se, 12.71%. Molmasse: 570 $[\text{M} - \text{CO}]^+$ (MS, bez. auf ^{184}W).

XIV: Eine Suspension von 315 mg (0.53 mmol) VIII in 20 ml Benzol wird 36 h auf 60°C erhitzt bzw. 20 h mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150, Hanau) bestrahlt, wobei sich die zunächst gelbe Lösung tiefbraun färbt. Unlösliche Bestandteile werden abgetrennt und das klare Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Ausb.: 107 mg (54%) braunes (XIV) vom Schmp. 102°C . Gef.: C, 39.21; H, 2.41; Se, 13.87. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PWSe}$ (569.1) ber.: C, 40.10; H, 2.65; Se, 13.31%. Molmasse 569 (MS, bez. auf ^{184}W).

Analytische Daten von VI–IX und XI–XIII:

VI: Schmp. 162°C . Gef.: C, 37.85; H, 3.60; I, 18.19. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{WPI}$ (660.1) ber.: C, 38.21; H, 2.75; I, 19.22%.

VII: Schmp. 221°C . Gef.: C, 43.15; H, 4.40; I, 19.32. $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{WPI}$ (708.15) ber.: C, 44.53; H, 4.38; I, 19.45%.

VIII: Schmp. 173°C . Gef.: C, 34.94; H, 2.87; Br, 10.29. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{WPBr}$ (677.97) ber.: C, 35.43; H, 2.21; Br, 11.78%.

IX: Schmp. 182°C. Gef.: C, 42.67; H, 3,08; S, 5.82. $C_{20}H_{15}O_3PSW$ (550.3) ber.: C, 43.61; H, 2.73; S, 5.27%. Molmasse 522 $[M - CO]^+$ (MS, bez. auf ^{184}W).

XI: Schmp. 182°C. Gef.: C, 51.95; H, 5.01; S, 6.28. $C_{22}H_{24}O_2P_2SMo$ (510.38) ber.: C, 51.77; H, 4.72; S, 5.89%. Molmasse 482 $[M - CO]^+$ (MS, bez. auf ^{184}W).

XII: Schmp. 207°C. Gef.: C, 44.01; H, 4.37; S, 5.62. $C_{22}H_{24}O_2P_2SW$ (598.3) ber.: C, 44.16; H, 4.04; S, 5.36%. Molmasse 598 (MS, bez. auf ^{184}W).

XIII: Schmp. 120°C. Gef.: C, 42.91; H, 3,51; S, 6.14. $C_{19}H_{15}O_2PSW$ (522.21) ber.: C, 43.70; H, 2.89; S, 5.73%. Molmasse 522 (MS, bez. auf ^{184}W).

Die ^{31}P - $\{^{183}W, ^1H\}$ -Tripleresonanzexperimente wurden mit einem modifizierten JEOL FX 60 Spektrometer bei einer Messfrequenz von 24.2 MHz durchgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie bzw. dem U.K. Science Research Council und der Royal Society für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt ausserdem der Hoechst AG, Werk Knapsack für eine Chemikalienspende.

Literatur

- 1 W. Malisch, M. Luksza und W.S. Sheldrick, Z. Naturforsch., zur Publikation eingereicht.
- 2 W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert und H. Rössner, Chem. Ber., 113 (1980) 3318.
- 3 W. Malisch und P. Panster, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 421.
- 4 W. Malisch, R. Janta und G. Künzel, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 520.
- 5 R.J. Haines, C.R. Nolte, R. Greatrex und N.N. Greenwood, J. Organometal. Chem., 26 (1971) C45.
- 6 W.R. Cullen und R.G. Hayter, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 1030.
- 7 R.C. Dobbie und P.R. Mason, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 1124.
- 8 M. Cooke, M. Green und D. Kirkpatrick, J. Chem. Soc. A, (1968) 1507.
- 9 R.G. Hayter, Inorg. Chem., 2 (1963) 1031.
- 10 W. Malisch und M. Kuhn, J. Organometal. Chem., 73 (1974) C1.
- 11 W. Malisch, H. Rössner, G. Keller und R. Janta, J. Organometal. Chem., 133 (1977) C21.
- 12 H.P.P.M. Ambrosius, J.H. Noordik und G.J.A. Ariaans, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1980) 832.
- 13 V. Marsalla, F. Faraone und P. Piraino, J. Organometal. Chem., 133 (1977) 301.
- 14 R. Aurete, C.F. Hammer und L.C.W. Baker, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 267.
- 15 W. McFarlane, A. Noble und J. Winfield, J. Chem. Soc. A, (1971) 948.
- 16 Dieses Verfahren hat den zusätzlichen Vorteil, dass in Verbindungen mit verschiedenartigen Phosphoratomen, das relative Vorzeichen der $^1J(^{31}P-^{183}W)$ -Kopplungskonstanten und das Vorzeichen von $^2J(^{31}P-^{31}P)$ direkt dem asymmetrischen Störungsmuster der Wolframsatelliten entnommen werden können.
- 17 Die Temperaturabhängigkeit von $\delta(^{183}W)$ beträgt für low-spin d^6 -Komplexe ca. $+0.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Der Wert von II, dessen Ligandaustausch erst bei -80°C so verlangsamt ist, dass $^1J(^{183}W-^{31}P)$ beobachtbar wird, dürfte demnach bei Raumtemp. bei ca. -10 ppm liegen.
- 18 Bei der Umwandlung von $W(CO)_6$ bzw. $Cp(CO)_3WH$ in $(Ph_2MeP)W(CO)_5$ bzw. $Cp(CO)_2(Ph_2MeP)WH$ erhöht sich $\delta(^{183}W)$ um 164 bzw. 340 ppm. Vgl. z.B. H.C.E. McFarlane, W. McFarlane und D.S. Rycroft, J. Chem. Soc. Dalton, (1976) 1616.
- 19 W. McFarlane und D.S. Rycroft, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1973) 336.
- 20 L.J. Colquhoun und W. McFarlane, J. Chem. Res. (S), (1978) 368; J. Chem. Soc., (1977) 1674.