

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE PHOSPHANE, ARSANE UND STIBANE

XLIV*. METALLO-ARSINSULFIDE MIT TRIALKYLPHOSPHIT-SUBSTITUIERTEM METALLATOM: ISOMERISIERUNG UNTER 1.5.-O→S-METHYLGRUPPENWANDERUNG**

REINHARD JANTA, MICHAEL LUKSZA, WOLFGANG MALISCH*, DIETMAR KEMPF und GÜNTER KÜNZEL

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

(Eingegangen den 18. Januar 1984)

Summary

Oxidation of the metalloarsanes $\text{Cp}(\text{CO})_2[(\text{RO})_3\text{P}]\text{M}^-\text{AsMe}_2$ (**1a–1d**) with elemental sulfur yields the corresponding metallo arsinesulfides $\text{Cp}(\text{CO})_2[(\text{RO})_3\text{P}]\text{MAsMe}_2(\text{S})$ (**2a–2d**). **2b** is additionally obtained by opening up the three-membered metallocycle $\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}}-\text{AsMe}_2-\overline{\text{S}}$ (**3**) with $(\text{MeO})_3\text{P}$. On thermal treatment of in the presence of MeI, **2a** and **2b** (R = Me, Et) are converted into the phosphonate complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2[(\text{RS})\text{Me}_2\text{As}]\text{M}-\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ (**4a–4c**). The isomerization of **2a–2d** to **4a–4c** involves unprecedented 1,5-migration of a methyl group from the phosphite oxygen to the sulfur atom.

Den bislang eindrucksvollsten Beleg für das ausgeprägte Lewis-basische Verhalten Übergangsmetall-substituierter Arsane und Stibane stellt die Isomerisierung der am Metall Trimethylphosphit-substituierten Vertreter $\text{Cp}(\text{CO})_2[(\text{MeO})_3\text{P}]\text{MEMe}_2$ (E = As, Sb) dar [2]. Dabei werden im Sinne einer assistenzfreien Michaelis-Arbuzov-Reaktion unter Übertragung einer Methylgruppe vom Phosphitsauerstoff auf das Arsen- oder Antimonatom Metallphosphonatkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{E})\text{M}-\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ mit einem Trimethylarsan- bzw. Trimethylstiban-Liganden gebildet. Für den glatten Ablauf dieser Isomerisierung ist das hohe Elektronendonorenvermögen der Metallgruppierung verantwortlich, das dem tri-

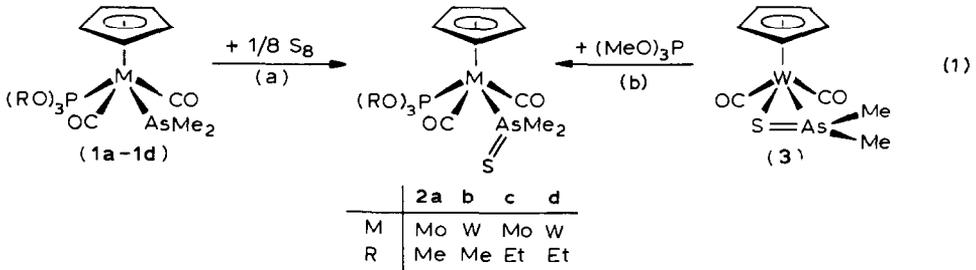
*XLIII. Mitteilung s. Ref. 1.

**Diese Ergebnisse entstammen den Dissertationen R. Janta (Universität Würzburg, 1980) und M. Luksza (Universität Würzburg, 1984).

valenten VB-Elementatom eine hohe nucleophile Aktivität verleiht.

Wir haben nun untersucht, inwieweit die von den Trialkylphosphit-substituierten Metallo-arsanen abgeleiteten Arsinsulfide, die mit Schwefel ein nucleophiles Zentrum in β -Stellung zum donierenden Metallatom besitzen, ein vergleichbares Isomerisierungsbestreben entwickeln.

Diese sind in hohen Ausbeuten durch Schwefelung der Arsane **1a–1d** in CS_2 erhältlich. **2a–2d** fallen direkt analysenrein aus der Reaktionslösung aus.

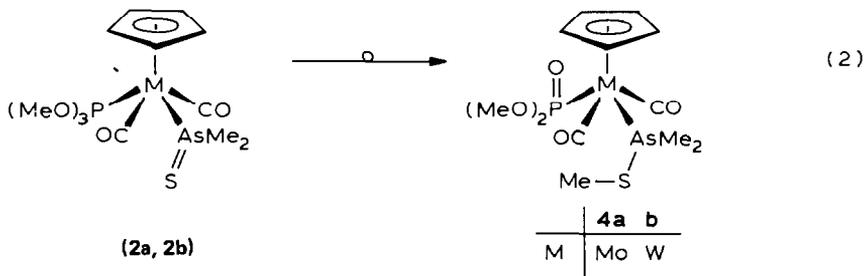


Als alternativer Zugang zu **2a** erweist sich die Umsetzung des η^2 -Dimethylthioarsinylkomplexes **3** mit Trimethylphosphit, da die nucleophile Öffnung des $\text{M}-\text{As}-\text{S}$ -Dreirings spezifisch an der $\text{W}-\text{S}$ -Bindung einsetzt [3].

Beide Syntheseverfahren liefern **2a–2d** ausschliesslich als *trans*-Isomer, d.h. das in Gl. 1b mit hoher Wahrscheinlichkeit zunächst entstehende *cis*-Isomer von **2b** unterliegt einer raschen Umwandlung in das sterisch günstigere *trans*-Isomer.

2a–2c stellen unangenehm riechende, kristalline Feststoffe dar, die in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Verglichen mit den Ausgangsarsanen sind sie sowohl in festem Zustand wie auch in Lösung gegenüber Luftsauerstoff wesentlich weniger anfällig.

Belässt man **2a,2b** bei Raumtemperatur in Benzol oder Chloroform, so kommt es zur definierten Strukturumwandlung unter Verschiebung einer Methylgruppe des Trimethylphosphit-Liganden zum terminalen Schwefelatom. Innerhalb von 5 Tagen entstehen nahezu quantitativ die Phosphonatkomplexe **4a,4b**, in denen die aus der Umlagerung hervorgegangenen Liganden $\text{Me}_2\text{As}-\text{SMe}$ und $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})$ ebenfalls eine *trans*-Stellung zueinander einnehmen. Die Isomerisierungsreaktion (Gl. 2) verläuft unter Konfigurationserhaltung am Metall.



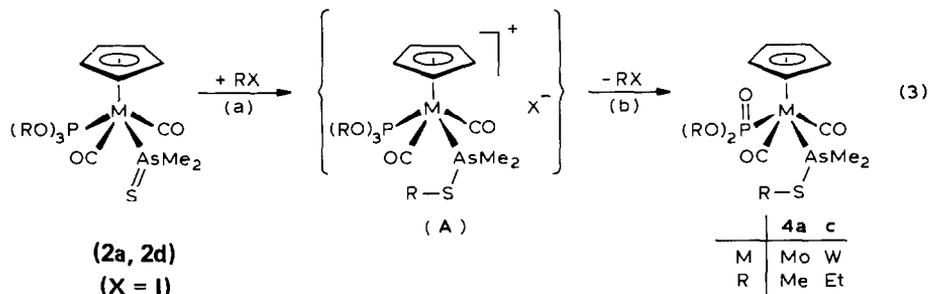
Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C verkürzt die Umlagerungsdauer auf 30 Min, begünstigt allerdings gleichzeitig die Zersetzung von **4a,4b**.

TABELLE 1

 ^1H , ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR- UND IR-DATEN VON 2a–2d UND 4a–4c

| Komplex | ^1H -NMR (C_6D_6) | | | | ^{31}P -NMR (C_6D_6) | | IR (Benzol) | | |
|---------|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|-------------------|--|--|---|
| | δ (ppm) | $^3J(\text{HCMP})$ (Hz) | $^3J(\text{HCOP})$ (Hz) | $^3J(\text{HCCH})$ (Hz) | $^3J(\text{HCCH})$ (Hz) | δ (ppm) | $J(^{31}\text{P}^{183}\text{W})$ (Hz) | $\nu_s(\text{CO})$ (cm^{-1}) | $\nu_{as}(\text{CO})$ (cm^{-1}) |
| 2a | 5.15 (d, 5H, C_5H_5) | 1.0 | | | | 195 | | 1968s | 1891vs |
| | 3.48 (d, 9H, CH_3OP) | | 10.5 | | | | | | |
| | 1.97 (s, 6H, CH_3As) | | | | | | | | |
| 2b | 5.12 (d, 5H, C_5H_5) | 1.2 | | | | 149 | 397 | 1950s | 1876vs |
| | 3.19 (d, 9H, CH_3OP) | | 11.8 | | | | | | |
| | 2.11 (s, 6H, CH_3As) | | | | | | | | |
| 2c | 5.15 (d, 5H, C_5H_5) | 1.1 | | | | 190 | | 1948s | 1872vs |
| | 3.80 (dq, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}$) | | 7.2 | 7.2 | | | | | |
| | 1.07 (t, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}$) | | | | 7.2 | | | | |
| | 2.07 (s, 6H, CH_3As) | | | | | | | | |
| 2d | 5.25 (d, 5H, C_5H_5) | 1.0 | | | | 144 | 384 | 1948s | 1869vs |
| | 3.82 (dq, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}$) | | 6.8 | 6.8 | | | | | |
| | 1.14 (t, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}$) | | | | 6.8 | | | | |
| | 2.24 (s, 6H, CH_3As) | | | | | | | | |
| 4a | 5.10 (d, 5H, C_5H_5) | 0.8 | | | | 109 | | 1958s | 1883vs |
| | 3.91 (d, 6H, CH_3OP) | | 10.8 | | | | | | |
| | 1.80 (s, 3H, CH_3) | | | | | | | | |
| | 1.39 (s, 6H, CH_3As) | | | | | | | | |
| 4b | 5.20 (d, 5H, C_5H_5) | 0.8 | | | | 80 | 303 | 1948s | 1872vs |
| | 3.88 (d, 6H, CH_3OP) | | 11.2 | | | | | | |
| | 1.75 (s, 3H, CH_3) | | | | | | | | |
| | 1.55 (s, 6H, CH_3As) | | | | | | | | |
| 4c | 5.40 (d, 5H, C_5H_5) | 1.1 | | | | 75 | 299 | 1948s | 1873vs |
| | 1.40 (t, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}$) | | | | 7.0 | | | | |
| | 4.37 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}$) | | | | | | | | |
| | 1.84 (s, 6H, CH_3As) | | | | | | | | |
| | 2.57 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$) | | | 7.4 | | | | | |
| | 1.20 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$) | | | 7.4 | | | | | |

Die $(\text{EtO})_3\text{P}$ -substituierten Metallo-arsinsulfide **2c,2d** erfahren unter den genannten Bedingungen bevorzugt Entschwefelung zu **1a,1b** durch abdissoziiertes Triethylphosphit. Isomerisierung unter $\text{O} \rightarrow \text{As}$ -Ethylgruppenwanderung läuft nur in stark untergeordnetem Masse ab, lässt sich aber wie die glatte Überführung von **2d** in **4c** nach Gl. 3 zeigt, in Gegenwart von **EtI** kontrolliert führen.



Hierbei wird zunächst durch *S*-Alkylierung das komplexe Salz **A** gebildet, das so rasch wieder **EtI** eliminiert, dass es sich dem spektroskopischen Nachweis entzieht. Entsprechendes gilt für die **MeI**-katalysierte Umwandlung von **2a** in **4a**, die unter milderem Bedingungen abläuft als der assistenzfreie Isomerisierungsprozess (Gl. 2).

Die Konstitution der isomeren Komplexe **2a/4a**, **2b/4b** und **2d/4c** lässt sich zweifelsfrei anhand der NMR- und IR-Daten belegen. Besondere Bedeutung bei der Zuordnung der Isomeren kommt den ^{31}P -NMR-Parametern zu, da die ^{31}P -NMR-Resonanz beim Übergang von **2a–2d** nach **4a–4c** eine Hochfeldverschiebung von 70–85 ppm erfährt, während sich $J(^{31}\text{P}^{183}\text{W})$ um ca. 100 Hz reduziert. Aus den identischen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der zueinander isomeren Komplexe folgt eine vergleichbare elektronische Wirkung der Ligandenpaare $(\text{RO})_3\text{P}/\text{As}(\text{S})\text{Me}_2$ und $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})/\text{As}(\text{SR})\text{Me}_2$.

Mit der hier beschriebenen 1,5-Wanderung einer Methylgruppe in Trialkylphosphit-substituierten Metallo-arsinsulfiden ist erstmals der Beweis erbracht, dass Organometall-Einheiten auch die Aktivität von nucleophilen Zentren in β -Stellung zum Metall in ungewöhnlichem Masse zu steigern vermögen.

Experimenteller Teil

Darstellung der Metallo-arsinsulfide **2a–2d** (Allgemeine Arbeitsvorschrift).

Eine Lösung der Metallo-arsane **1a–1d** in 10 ml CS_2 wird bei Raumtemp. unter Rühren mit der äquimolaren Menge an elementarem Schwefel, gelöst in 10 ml CS_2 , versetzt. Es fällt ein Niederschlag von **2a–2d** aus, der nach Kühlung des Reaktionsgemisches auf -78°C vom Solvens separiert wird. In Lösung verbleibendes **2a–2d** wird durch Zusatz von 30 ml Pentan gefällt. Nach mehrmaligem Waschen mit je 5 ml Pentan werden **2a–2d** i. Vak. getrocknet. Ausb. 75–97%. Hellgelbes (**2a**), gelbes (**2b**), hellgelbes (**2c**), gelbbraunes (**2d**), Kristallpulver. Schmp. $83\text{--}85^\circ\text{C}$ (**2a**), $84\text{--}85^\circ\text{C}$ (**2b**), $105\text{--}106^\circ\text{C}$ (**2c**), $116\text{--}117^\circ\text{C}$ (**2d**).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)*dimethylthioarsinyl*(*trimethylphosphit*)-*wolfram(II)* (**2b**). Zu einer Lösung von 157 mg (0.36 mmol) **3** in 10 ml Benzol werden unter Rühren bei Raumtemp. 159 mg (1.28 mmol) $(\text{MeO})_3\text{P}$ zugegeben. Nach 24 h wird das Solvens i. Vak. abgezogen und **2b** nach Aufnahme in Pentan

bei -78°C auskristallisiert. **2b** ist laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch Spuren des Isomers **4b** verunreinigt. Ausb. 158 mg (77%).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[*dimethyl(methylthio)arsan*]*dimethylphosphonat-molybdän(II)/-wolfram(II)* (**4a,4b**). 332 mg (0.69 mmol)/254 mg (0.45 mmol) **2a/2b** werden in 5 ml Benzol gelöst und 30 min auf 60°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird verbleibendes **4a/4b** mit 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 282 mg (85%)/213 mg (84%). Gelbes/blassgelbes Kristallpulver. Schmp. $126^{\circ}\text{C}/145^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

4a: Gef.: C, 30.32; H, 4.28; S, 6.51. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{AsMoO}_5\text{PS}$ (478.19) ber.: C, 30.14; H, 4.22; S, 6.71%. MS 480 (bez. auf ^{32}S , ^{98}Mo).

4b: Gef.: C, 25.89; H, 3.67; S, 5.32. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{AsO}_5\text{PSW}$ (566.10) ber.: C, 25.46; H, 3.56; S, 5.66%. MS 566 (bez. auf ^{32}S , ^{184}W).

4a aus 2a in Gegenwart von MeI. Eine Lösung von 583 mg (1.22 mmol) **2a** in 20 ml Diethylether wird bei 25°C tropfenweise mit 192 mg (1.35 mmol) MeI, gelöst in 5 ml Et_2O , versetzt. Der sich sofort bildende hellgelbe Niederschlag geht nach 2 h Rühren wieder in Lösung. Nach Abdampfen des Solvens i. Vak. wird das verbleibende **4a** mit 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 486 mg (83%).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(*ethylthiodimethylarsan*)*diethylphosphonat-wolfram(II)* (**4c**) 414 mg (0.68 mmol) **2d**, in 20 ml THF werden bei 25°C mit 140 mg (0.90 mmol) EtI gelöst in 5 ml THF tropfenweise versetzt. Nach 3 h werden das Solvens und flüchtige Reaktionsbestandteile i. Vak. abgezogen, der verbleibende Rückstand mehrfach mit 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 352 mg (85%). Gelbbraunes Kristallpulver. Schmp. 116°C . Gef.: C, 29.37; H, 4.14; S, 5.15. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{AsO}_5\text{PSW}$ (608.18) ber.: C, 29.62; H, 4.31; S, 5.27%. MS 608 (bez. auf ^{32}S , ^{184}W).

Dank. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen und der Hoechst AG, Werk Knapsack für wertvolle Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 M. Luksza, K. Jörg und W. Malisch, *Inorg. Chim. Acta*, zur Publikation eingereicht.
- 2 W. Malisch und R. Janta, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 212.
- 3 W. Malisch, M. Luksza, W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1580.