

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALLKETEN-VERBINDUNGEN

XXIV\*. SYNTHESE EINES  $\eta^2$ -PHOSPHINOCARBENKOMPLEXES DURCH  
 DECARBONYLIERUNG VON [1-CARBONYL-1-( $\eta^5$ -CYCLOPENTA-  
 DIENYL)-2,2-DIPHENYL-3-METHYL-1-TRIMETHYLPHOSPHIN-1-  
 WOLFRAMA-2-PHOSPHABICYCLO[1.1.0]BUTAN-4-ON]-  
 HEXAFLUOROPHOSPHAT

FRITZ R. KREISSL\*, MATHIAS WOLFGRUBER und WERNER J. SIEBER

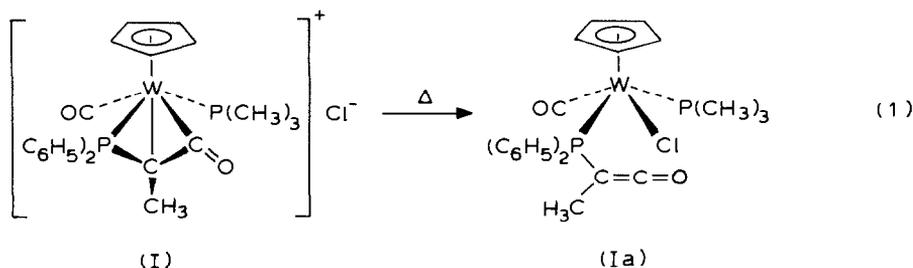
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25 April 1984)

Summary

In the absence of nucleophiles mild thermolysis of a cationic tungsten-phosphabicyclo[1.1.0]butanone complex yields a novel  $\eta^2$ -phosphinocarbene complex.

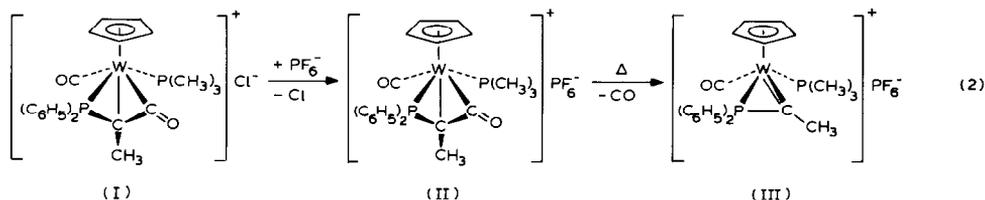
Die bei tiefen Temperaturen durch Umsetzung von  $\eta^2$ -Ketenylkomplexen mit halogenierten Phosphinen zugänglichen Wolframa-phosphabicyclo[1.1.0]butanon-halogenide (I) [2,3] wandeln sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur quantitativ in neutrale Phosphinoketenverbindungen Ia um [4,5].



Unterbindet man den nukleophilen Angriff des Anions jedoch durch einen Chlorid/Hexafluorophosphat Austausch, so erfolgt bei thermischer Belastung

\*XXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

unter Decarbonylierung die Ausbildung eines kationischen  $\eta^2$ -Phosphinocarbenkomplexes in hohen Ausbeuten. Ein vergleichbarer, jedoch neutraler  $\eta^2$ -Phosphinocarbenkomplex konnte kürzlich durch Umsetzung von [Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)wolfram]tetrafluoroborat mit Kaliummethylphenylphosphid neben anderen Produkten erhalten werden [6].



Die Verbindungen II und III fallen als gelbe diamagnetischen Pulver an, die sich in polaren Solventien gut lösen. Zusammensetzung und Struktur wurden durch Elementaranalyse, Infrarot-, Proton-,  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren gesichert.

Die Umwandlung von II in III äussert sich im Infrarotspektrum ( $\nu(\text{CO})$ -Bereich, Dichlormethan) am Verschwinden der Schwingung der Ringcarbonylgruppe (II: 1970vs, 1698s; III: 1979vs  $\text{cm}^{-1}$ ).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beider Verbindungen unterscheiden sich insbesondere durch die chemische Verschiebung und Aufspaltung des C-Methyl-Signals. Im Falle von III findet sich hierfür ein Doppeldublett bei  $\delta$  3.05 ppm, in einem für Übergangsmetall-methylcarben-komplexe typischen Bereich [7].

Besonders charakteristisch für Wolfram-Phosphor-Kohlenstoff-Dreiringe ist zum einen die starke Abschirmung des Ringphosphoratoms, zum anderen dessen im Vergleich zu einzähnigen Phosphinliganden kleine ( $^{183}\text{W}-^{31}\text{P}$ )-Kopplungskonstante [8]. Dieses Erscheinungsbild zeigt sich deutlich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von II ( $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ :  $\delta$  -22.0 ppm,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  7.3,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$  244.7 Hz;  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ :  $\delta$  -36.2 ppm,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  7.3,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$  195.3 Hz;  $\text{PF}_6^-$ : -143.5 ppm,  $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F})$  711.1 Hz) und in noch ausgeprägterem Masse im Fall von III ( $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ : -25.2 ppm,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  9.2,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$  390.6 Hz;  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ : -125.0 ppm,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  9.2,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$  158.7 Hz;  $\text{PF}_6^-$ : -143.2 ppm,  $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F})$  711.1 Hz). Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von III (Raumtemperatur,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , chem. Verschiebungen rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  54.2 ppm; ( $^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ )-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern;  $\text{W}-\text{CO}$ :  $\delta$  222.5 ppm, d (6.9),  $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$  145.5 Hz,  $\text{W}=\text{C}-\text{CH}_3$ :  $\delta$  217.1 ppm, dd(41.8/8.7),  $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$  53.3 Hz;  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_4$ :  $\delta$  134.6–128.7 ppm, m;  $\text{C}_5\text{H}_5$ : 91.3 ppm, s;  $\text{C}-\text{CH}_3$ : 30.0 ppm, s;  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ :  $\delta$  22.4 ppm, d (36.6)) lässt sich mit der Beschreibung als Phosphinocarbenkomplex zwanglos vereinbaren. Auffallend ist hierbei die für Carben-C-Atome starke Abschirmung des Ringkohlenstoffatoms [9].

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung findet man unter Einsatz der Felddesorptionstechnik das Signal des Kations bei  $m/z$  565 (bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln ( $\text{Na/K}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na/Pb}$ ) und gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt.

[1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-3-methyl-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phosphabicyclo[1.1.0]butan-4-on]hexafluorophosphat (II). Eine Lösung von 1.1 g (1.75 mmol) von I in 30 ml Dichlormethan wird bei  $-40^\circ\text{C}$  mit dem zehnfachen Überschuss (3 g)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt und einen Tag bei dieser Temperatur gerührt. Die ungelösten Salze werden anschliessend durch Filtrieren über Filterflocken und zusätzlich über eine gekühlte Fritte (D3) abgetrennt. Das Rohprodukt wird mit Ether/Pentan (1/10) ausgefällt und durch Umfällen aus Dichlormethan/Ether/Pentan bei Trockeneis-temperatur gereinigt. Trocknen am Hochvakuum bei  $-20^\circ\text{C}$  liefert II in Form eines gelben Pulvers. Ausbeute: 1.2 g (94% bez. auf I). Gef.: C, 39.10; H, 3.91; P, 12.74; W, 24.61.  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{F}_6\text{P}_3\text{W}$  (728.2) ber.: C, 39.05; H, 3.69; P, 12.59; W, 24.90%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , rel.  $\text{CDHCl}_2$   $\delta$  5.4 ppm)  $\text{C}_6\text{H}_5$   $\delta$  7.77–7.22 ppm, m (14);  $\text{C}_5\text{H}_5$ :  $\delta$  5.30 ppm, t, 1.5 Hz (5);  $\text{CH}_3$ :  $\delta$  1.9 ppm, d, 9.8 Hz (3);  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ :  $\delta$  1.72 ppm, d, 10.0 Hz (9).

[Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -diphenylphosphino-methylcarben)-trimethylphosphinwolfram]hexafluorophosphat (III). Eine Lösung von 0.8 g (1.1 mmol) von II in 20 ml Dichlormethan wird 1 h bei  $30^\circ\text{C}$  gerührt, wobei eine schwache Gasentwicklung zu beobachten ist. Das Rohprodukt wird anschliessend mit Ether/Pentan (1/10) ausgefällt und aus Dichlormethan/Ether/Pentan mehrmals umkristallisiert. Trocknen am Hochvakuum liefert III als gelbes Pulver. Ausbeute: 0.7 g (89% bez. auf II). Gef.: C, 38.28; H, 3.88; F, 16.20; P, 12.73; W, 25.53.  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{OF}_6\text{P}_3\text{W}$  (710.2) ber.: C, 38.90; H, 3.83; F, 16.05; P, 13.08; W, 25.89%.

$^1\text{H-NMR}$  (RT,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , rel.  $\text{CDHCl}_2$   $\delta$  5.4 ppm)  $\text{C}_6\text{H}_5$ :  $\delta$  7.78–6.89 ppm, m (14);  $\text{C}_5\text{H}_5$ :  $\delta$  5.63 ppm, t, 1.1 Hz (5);  $\text{CH}_3$ :  $\delta$  3.05 ppm, dd, 9.8/3.0 Hz (3);  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ :  $\delta$  1.34 ppm, d, 10.2 Hz (9).

**Dank.** Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 W.J. Sieber, M. Wolfgruber, F.R. Kreissl und O. Orama, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 2 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W.J. Sieber und K. Ackermann, J. Organomet. Chem., 252 (1983) C39.
- 3 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W.J. Sieber und K. Ackermann, Organometallics, im Druck.
- 4 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W. Sieber und H.G. Alt, Angew. Chem., 95 (1983) 159; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 102; Angew. Chem. Suppl., (1983) 148.
- 5 M. Wolfgruber, W.J. Sieber und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 117 (1984) 427.
- 6 E.O. Fischer, R. Reitmeier und K. Ackermann, Angew. Chem., 95 (1983) 419; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 411; Angew. Chem. Suppl., (1983) 488.
- 7 C.G. Kreiter, Habilitationsschrift, Technische Universität München, 1971.
- 8 P.E. Garrou, Chem. Rev., 81 (1981) 229.
- 9 C.G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem., 84 (1972) 155.