

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALLKETEN-VERBINDUNGEN

XXIV*. SYNTHESE EINES η^2 -PHOSPHINOCARBENKOMPLEXES DURCH
 DECARBONYLIERUNG VON [1-CARBONYL-1-(η^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

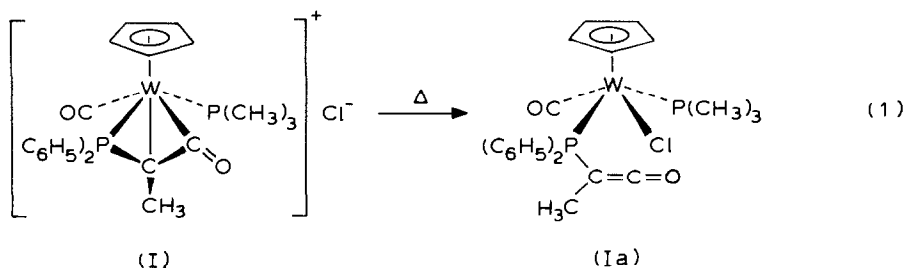
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(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 η^2 -phosphinocarbene complex.

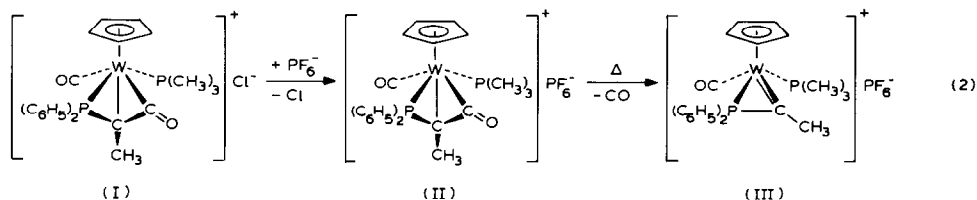
Die bei tiefen Temperaturen durch Umsetzung von η^2 -Ketenylkomplexen mit halogenierten Phosphinen zugänglichen Wolframa-phosphabicyclo[1.1.0]butanon-halogenide (I) [2,3] wandeln sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur quantitativ in neutrale Phosphinoketenverbindungen Ia um [4,5].



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 η^2 -Phosphinocarbenkomplexes in hohen Ausbeuten. Ein vergleichbarer, jedoch neutraler η^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}C und ^{31}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 cm^{-1}).

Die ^1H -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 δ 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 ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$: δ -22.0 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 7.3, $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ 244.7 Hz; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: δ -36.2 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 7.3, $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ 195.3 Hz; 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; 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, CD_2Cl_2 , chem. Verschiebungen rel. CD_2Cl_2) δ 54.2 ppm; ($^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$)-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern; $\text{W}-\text{CO}$: δ 222.5 ppm, d (6.9), $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ 145.5 Hz, $\text{W}=\text{C}-\text{CH}_3$: δ 217.1 ppm, dd(41.8/8.7), $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ 53.3 Hz; C_6H_5 und C_6H_4 : δ 134.6–128.7 ppm, m; C_5H_5 : 91.3 ppm, s; $\text{C}-\text{CH}_3$: 30.0 ppm, s; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$: δ 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}W).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln (Na/K, P_4O_{10} , Na/Pb) und gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt.

[1-Carbonyl-1-(η^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°C mit dem zehnfachen Überschuss (3 g) NH_4PF_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°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°C , CD_2Cl_2 , rel. CDHCl_2 δ 5.4 ppm) C_6H_5 δ 7.77–7.22 ppm, m (14); C_5H_5 : δ 5.30 ppm, t, 1.5 Hz (5); CH_3 : δ 1.9 ppm, d, 9.8 Hz (3); $\text{P}(\text{CH}_3)_3$: δ 1.72 ppm, d, 10.0 Hz (9).

[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^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°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, CD_2Cl_2 , rel. CDHCl_2 δ 5.4 ppm) C_6H_5 : δ 7.78–6.89 ppm, m (14); C_5H_5 : δ 5.63 ppm, t, 1.1 Hz (5); CH_3 : δ 3.05 ppm, dd, 9.8/3.0 Hz (3); $\text{P}(\text{CH}_3)_3$: δ 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.