

Preliminary communication

ADDITION VON PHOSPHANEN AN CHELAT-BISCARBEN-LIGANDEN- EIN WEG ZU CARBEN-YLID-KOMPLEXEN

N. HOA TRAN HUY*, ERNST OTTO FISCHER, HELMUT GUIDO ALT** und
 KARL HEINZ DÖTZ

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

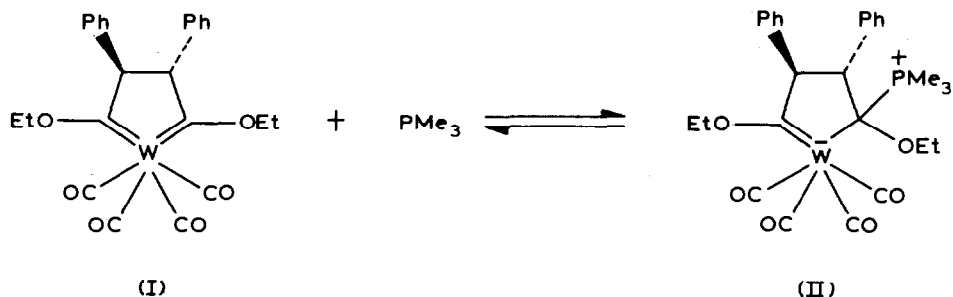
(Eingegangen den 18. Dezember 1984)

Summary

A biscarbene-ylidene complex, $cis-(CO)_4W[C(OEt)CHPhCHPhC(OEt)]$, is modified to its carbene-ylidene derivative via addition of one equivalent of trimethylphosphane.

Beim Aufbau von Übergangsmetall-koordinierten Yliden hat sich die Phosphan-Addition an Carbenliganden der Komplexierung vorgefertigter Ylide in der Anwendungsbreite als überlegen erwiesen [1]. Dieses Reaktionsprinzip haben wir nun auf Biscarben-Komplexe übertragen. Dabei gelingt die gezielte Monoylidierung unter Erhalt der zweiten Carben-Funktion.

Trimethylphosphan reagiert mit der Biscarben-Verbindung I bei $-50^\circ C$ zum Carben-Ylid-Komplex II. Auch bei Verwendung eines Phosphan-Überschusses wird keine Bildung des Bisylid-Komplexes beobachtet. Wie bereits von Car-



*Ständige Adresse: Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex (France)

**Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth.

TABELLE I

 ^1H - UND ^{13}C -NMR-SPEKTREN VON I UND II (in δ ppm)

	C Carben	CO	C ₆ H ₅	C Ylid	OCH ₂ (Carben)	CH	OCH ₂ (Ylid)	OCH ₂ CH ₃	P(CH ₃) ₃
^1H I ^a			7.30 (m,6)		4.90 (m,2)	4.22 (s,2)		1.61 (t,3)	
			7.10 (m,4)		5.00 (m,2)				
II ^b			6.80-7.70 (m,10)		4.81 (q,2)	4.28 ^d (d,1)	3.31 (q,2)	1.34 (t,3)	ca. 1.70 (m,9,br)
						3.50 ^d (d,1)		1.21 (t,3)	
^{13}C I ^c	337.7	217.4 (trans)	139.4 (C _i)		80.6	78.5		14.8	
		201.5 (cis)	128.6						
			128.4						
			126.9						
II ^b	344.1 ^e	223.2 ^f	141.9 ^g (C _i)	89.8 ⁱ	80.0	78.6 ^j	65.2 ^l	16.8	15.2 ^m
		210.9	140.7 ^h (C _i)			75.6 ^k		15.1	
		209.5	130.1						
		207.3	129.6						
			128.6						
			127.8						
			127.7(br)						
			127.5						
			126.5						
			126.2						
			125.9						

^a In CD₂Cl₂, 25°C. ^b In CD₂Cl₂, -60°C. ^c In CDCl₃, 25°C. ^d ³J(H,H) 12.6 Hz. ^e ³J(P,C) 6.1 Hz. ^f ³J(P,C) 3.7 Hz. ^g J(P,C) 6.1 Hz. ^h J(P,C) 2.4 Hz. ⁱ J(P,C) 22.0 Hz. ^j ³J(P,C) 17.1 Hz. ^k ³J(P,C) 7.3 Hz. ^l ³J(P,C) 3.7 Hz. ^m ¹J(P,C) 35.4 Hz.

bonyl-Ylid-Komplexen her bekannt [2], ist die Addition des Phosphans reversibel: Bei Raumtemperatur wird der Biscarben-Ligand zurückgebildet.

Die durch den Aufbau des Ylid-Zentrums erhöhte Ladungsdichte am Metall führt zu einer langwelligen Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (in Dichlormethan: II: 1995 m, 1835 s* cm^{-1} gegenüber I: 2020 m, 1940 vs, 1880 s cm^{-1}).

Die Carben-Ylid-Struktur von II wird durch die ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1) bewiesen. Neben der im Vergleich zu I nahezu unveränderten Verschiebung des verbliebenen Carbenkohlenstoffatoms wird für das metall-koordinierte Ylidkohlenstoffatom ein Resonanzsignal bei 89.8 ppm gefunden. Diese beiden Signale zeigen eine P,C-Kopplungskonstante von 6.1 bzw. 22.0 Hz. Eine P,C-Spin-Spin-Wechselwirkung wird unter anderem auch für die beiden benzylischen Kohlenstoffatome des Wolframacyclus und die C_i -Atome der Phenylringe beobachtet. Die Ylidstruktur wird auch aus der chemischen Verschiebung $\delta(\text{PMe}_3)$ 26.7 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum ersichtlich [3].

Ähnliche charakteristische spektroskopische Befunde liefert der Carben-Ylid-Komplex, der durch die Addition von Tri-n-butylphosphan an I entsteht. Hier beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , -60°C) die Signale für das metall koordinierte Carben- bzw. Ylid-Kohlenstoffatom bei 344.2 ($^3J(\text{P},\text{C})$ 6.1 Hz) bzw. bei 97.7 ppm ($^1J(\text{P},\text{C})$ 15.9 Hz). Die ^{31}P -Resonanzabsorption (CD_2Cl_2 , -60°) erscheint bei 31.8 ppm.

Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt.

Cis-(CO)₄W[C(OEt)CHPhCHPhC(OEt)PMe₃] (II). Eine Lösung von 0.3 g (0.5 mmol) *cis*-Tetracarbonyl-bis[1,2-diphenyl-1,2-ethandiyl-bis(ethoxy)-carben]wolfram (I) in 35 ml Ether wird bei -50°C mit 0.15 ml Trimethylphosphan versetzt. Nach 1 h zieht man das Lösungsmittel bei -40°C im Hochvakuum ab, wäscht den roten Rückstand dreimal mit vorgekühltem Pentan und trocknet das erhaltene rote Pulver bei -40°C am Hochvakuum. Ausb. 0.2 g (60%, bez. auf I). (Gef.: C 50.45; H 4.85; O 14.07; P 4.09; W 26.46; $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{PW}$ ber.: C 48.64; H 4.65; O 14.41; P 4.65; W 27.62%; Mol.-Masse 666).

Dank. N.H.T.H. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Literatur

- 1 Neuere Übersicht: H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
- 2 E.O. Fischer und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 657.
- 3 F.R. Kreissl und W. Held, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 799.

*Weitere Banden sind durch Absorptionen des Edukts überlagert, das sich bei der Aufnahme des Spektrums zersetzt.