

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE PHOSPHANE, ARSANE UND STIBANE

XLI*. STABILISIERUNG VON METALLO-DICHLORPHOSPHANEN DURCH DIE TRICARBONYL(PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL)-MOLYBDÄN- ODER -WOLFRAM-EINHEIT

ROMAN MAISCH, MARTINA BARTH und WOLFGANG MALISCH*

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

(Eingegangen den 7. Oktober 1983)

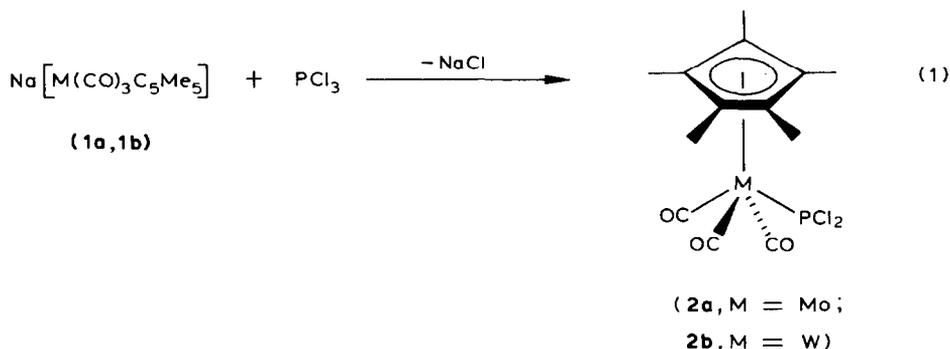
Summary

Metallation of PCl_3 with $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{Me}_5]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (1a, 1b) yields the metallochlorophosphanes $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_3\text{MPCl}_2$ (2a, 2b), which show a remarkable thermal stability due to metal–phosphorus bond strengthening by the electron-donating C_5Me_5 group. Treatment of 2a with Me_3P leads to the formation of $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{MoCl}$ (4) via $\text{CO}/\text{Me}_3\text{P}$ -exchange at 2a and subsequent elimination of “PCl”. The high Lewis basicity of 2a, 2b, which has to be referred to the high electron donor capacity of the transition metal unit is proved by the spontaneous reaction with elemental sulfur or $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ to give the metallochlorophosphine sulfide $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_3\text{MPCl}_2(\text{S})$ (5a, 5b) or the borane adducts $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_3\text{MPCl}_2\text{BH}_3$ (6a, 6b), respectively. The new metal-phosphorus compounds are characterized by IR and NMR spectroscopy.

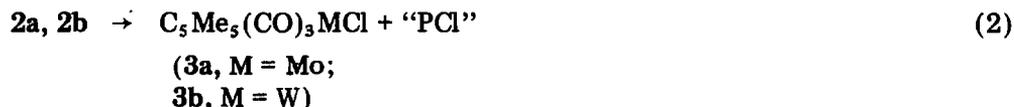
Metallo-dichlorophosphane der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MPCl}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [2] erleiden sowohl in Substanz als auch in Lösung einen schnellen, unter PCl-Eliminierung ablaufenden Abbau zu komplexen Metallchlorid $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MCl}$ [3]. Dieser Prozess, der bisher eine umfassendere Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften verhinderte, beinhaltet das Lösen der Metall–Phosphor- und einer Phosphor–Chlor-Bindung. Eine Stabilisierung des Metallochchlorophosphane setzt daher in erste Linie eine elektronische Verstärkung der

*XL. Mitteilung s. Ref. 1. Aus der geplanten Dissertation R. Maisch und der Staatsexamensarbeit M. Barth (Universität Würzburg 1983).

Metall-Phosphor- σ -Bindung voraus. Wir haben jetzt versucht die hierzu notwendige Erhöhung der Elektronendichte am Metall [4] mit Hilfe einer η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Einheit zu erzielen, deren vorteilhafte Wirkung auf die Existenzfähigkeit labiler Organometallkomplexe durch einige Beispiele belegt ist [5–7]. Dazu wurde eine Suspension der Natrium[tricarbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl) metallate] (1a, 1b) in Methylcyclohexan mit PCl_3 umgesetzt, wobei die gewünschten Metallo-dichlorphosphane 2a, 2b als gelbe (2a) bzw. gelborange (2b), kristalline Feststoffe in etwa 40%iger Ausbeute anfallen.

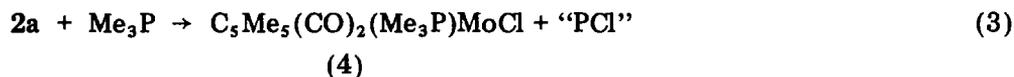


2a, 2b, die eine extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit auszeichnet, sind als Reinsubstanzen unter Schutzgasatmosphäre bei -15°C praktisch unbegrenzt haltbar. In Lösung tritt dagegen innerhalb von 48 Stunden quantitative Zersetzung nach Gl. 2 zum Metallhalogenid 3a, 3b ein [8].



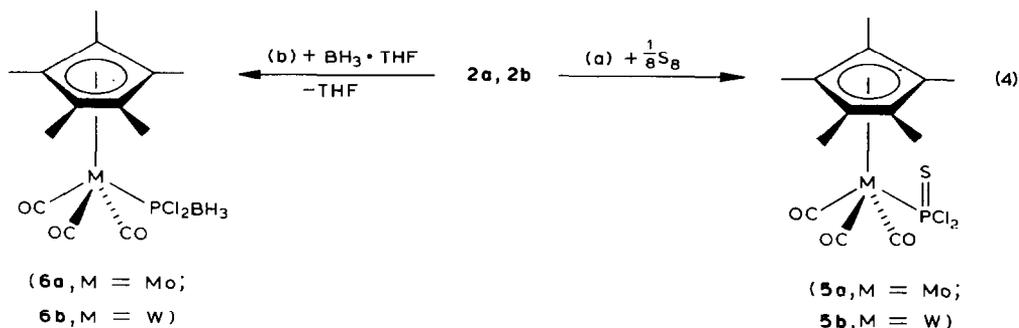
Trotzdem ist die thermische Stabilität von 2a, 2b ungleich höher als die der C_5H_5 -Verbindungen [2], was auf eine Verstärkung der M-P- σ -Bindung infolge erhöhter σ - und/oder (d_M-d_P) π -Wechselwirkung hinweist. Dieser Effekt lässt sich allerdings durch Anhäufung zusätzlicher Elektronendichte am Metall, z.B. durch Ersatz von CO gegen Me_3P nicht verstärken.

2a und Me_3P ergeben nur das Metallhalogenid 4 [9], das aus dem Zerfall des nicht fassbaren Metallo-phosphan $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{MoPCl}_2$ stammt.



Der ausgeprägte Lewis-basische Charakter von 2a, 2b dokumentiert sich in einer glatten Oxidation des trivalenten Phosphors durch elementaren Schwefel (Gl. 4a) bzw. seiner mühelosen Koordination an BH_3 nach Umsetzung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (Gl. 4b).

Die Metallo-phosphinsulfide (5a, 5b) bzw. Metallo-phosphin-borane (6a, 6b) stellen gelb gefärbte extrem feuchtigkeitsempfindliche Kristalle dar [10]. Sie sind aber luftstabil und thermisch wesentlich robuster als 2a, 2b, so dass auch im Falle der C_5Me_5 -substituierten Metallo-dichlorphosphane die Beanspruchung



des freien Elektronenpaares eine deutlich verstärkte Metall–Phosphor-Bindung bedingt.

Die ^{31}P -Resonanz von **2a**, **2b** erscheint bei charakteristisch tiefen Feldstärken (vgl. Tab. 1.) und ist im Vergleich zu den Cyclopentadienylvertretern um 10 ppm tieffeldverschoben [2]. $^1J(\text{PW})$ von **2b** ist aufgrund seiner geringen Grösse nicht nachweisbar (< 5 Hz), was auf einen p^3 -Zustand des Phosphoratoms schliessen lässt [11,12]. Beim Übergang von **2a**, **2b** zu den tetravalenten Metall-Phosphorverbindungen **5a**, **5b**, **6a**, **6b** reduziert sich der $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert beträchtlich, ausserdem steigt die Kopplungskonstante $^1J(\text{PW})$ auf den für Wolfram-koordinierten, tetravalenten Phosphor typischen Wert von 260 (**5b**) bzw. 150 Hz (**6b**) an [11, 12]. Gleichzeitig erhöhen sich die $\nu(\text{CO})$ -Werte um $15\text{--}25\text{ cm}^{-1}$. Diese Befunde belegen eine erhebliche Zunahme der s -Elektronendichte in der $\text{M}\text{--}\text{P}$ -Bindung auf Kosten der Metallelektronendichte.

Mit **2a**, **2b** existiert nun erstmals ein Beispiel, das die stabilisierende Wirkung des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden innerhalb der Reihe der $\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_3\text{M}$ -substituierten VB-Elementbasen belegt. Neben $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{CrP}(\text{Cl}_2)$

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON **2a**, **2b**, **5a**, **5b** UND **6a**, **6b**

	$^1\text{H-NMR}^a$		$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}\text{-NMR}^a$ $\delta(^{31}\text{P})$ ($^1J(\text{PW})$)	$^{11}\text{B} \{^1\text{H}\}\text{-NMR}^a$	IR b $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (d, 15H) ($^4J(\text{HCCMP})$)	$\delta(\text{BH}_2)^c$ (q, 3H) ($^1J(\text{BH})$)			
2a	1.52 (0.8)		403.3		2014(s) 1958(vs) 1938(vs)
2b	1.67 (0.8)		373.5 (< 5)		2013(s) 1950(vs) 1930(vs)
5a	1.98 (1.8)		179.3		2040(s) 1977(vs) 1962(s)
5b	1.77 (1.2)		108.2 (260)		2034(s) 1964(vs) 1950(s)
6a	1.63 (0.84)	2.20 (90)	296.4 d	-16.1	2036(vs) 1970(vs,br)
6b	1.80 (0.8)	2.03 (91)	238.8 d (150)	-16.9	2029(vs) 1943(vs,br)

a In C_6D_6 . b In Methylcyclohexan ausser **6a**, **6b** (C_6H_6); Zusätzliche IR-Banden; **6a**: $\nu(\text{BH}_2)$ 2410 (w, br), 2340 (vs); $\delta(\text{BH}_2)$ 1071 (s), $\omega(\text{BH}_2)$ 802 (m); **6b**: $\nu(\text{BH}_2)$ 2405 (w), 2370 (vw); $\delta(\text{BH}_2)$ 1093(s), $\omega(\text{BH}_2)$ 807(m).

c Die H_3B -Resonanz ist nur im ^{11}B -entkoppelten $^1\text{H-NMR}$ zu beobachten. d Aufgrund der nicht aufgelösten Kopplung $^1J(\text{BP})$ breites Signal.

[2] stehen damit weitere, unter Normalbedingungen stabile Metallo-dichlorphosphane zur Verfügung, die aufgrund ihrer Funtionalität von grosser präparativer Bedeutung sind. Die Möglichkeit ihrer Derivatisierung durch Austausch der Chloratome wird z. Zt. untersucht.

Experimenteller Teil

1. *Tricarbonyl(dichlorphosphido)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän(II) (2a)*. Zu einer Suspension von 369 mg (1.05 mmol) $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{Me}_5]$ (1a) in 20 ml Methylcyclohexan werden bei -78°C unter kräftigem Rühren 150 mg (1.09 mmol) frisch destilliertes und im Vakuum entgastes Phosphor-trichlorid getropft. Nach 10 min. Rühren bei -78°C wird von Unlöslichem abgefrittet und das Solvens im Vakuum entfernt. Mehrfache Extraktion des Rückstandes mit je 10 ml Pentan und anschliessende Tieftemperaturkristallisation bei -78°C liefert 2a. Ausbeute 206 mg (45%). Orangerote Kristalle. Schmp. 85°C . Gef.: C, 36.82; H, 3.49; Cl, 16.80. Molmasse 416 (MS, bez. auf ^{35}Cl , ^{98}Mo). $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{MoO}_3\text{P}$ (417.1); ber.: C, 37.46; H, 3.62; Cl, 17.00%.

2. *Tricarbonyl(dichlorphosphido)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-wolfram(II) (2b)*: Analog zu 1. wird aus 307 mg (0.72 mmol) $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{Me}_5]$ (1b) und 99 mg (0.72 mmol) PCl_3 2b erhalten. Ausbeute 143 mg (38%). Hellrote Kristalle. Schmp. 102°C . Gef.: C, 30.83; H, 3.07; Cl, 13.18. Molmasse 504 (MS, bez. auf ^{35}Cl , ^{184}W). $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PW}$ (504.9); ber.: C, 30.89; H, 2.99; Cl, 14.04%.

3. *Tricarbonyl[η^1 -dichlorthiophosphinyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-molybdän(II) (5a)*. Eine Lösung von 163 mg (0.39 mmol) 2a in 15 ml Benzol oder Methylcyclohexan wird unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min mit 13 mg (0.39 mmol) elementarem Schwefel versetzt, wobei sich die zunächst gelbe Lösung nach orange verfärbt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 15 min. gerührt. Nach Abdampfen des Solvens im Vakuum wird der rot-orange, feste Rückstand mehrmals mit je 5 ml Pentan extrahiert und 5a bei -78°C kristallisiert. Ausb. 67 mg (38%). Orangefarbene Kristalle. Schmp. 78°C (Zers.). Gef.: C, 34.04; H, 3.20; Cl, 14.80; S, 6.90. MS (bez. auf ^{32}S , ^{35}Cl , ^{98}Mo) 365 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$). $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{MoO}_3\text{PS}$ (449.1); ber.: C, 34.70; H, 3.36; Cl, 15.70; S, 7.14%.

4. *Tricarbonyl[η^1 -dichlorthiophosphinyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)wolfram(II) (5b)*. Analog zu 5. werden aus 152 mg (0.3 mmol) 2b und 10 mg (0.3 mmol) Schwefel 127 mg (78%) 5b gewonnen. Tieforange-farbene Kristalle. Schmp. 88°C (Zers.). Gef.: C, 29.21; H, 2.20; Cl, 12.37; S, 6.21. Molmasse 536 (MS, bez. auf ^{32}S , ^{35}Cl , ^{184}W). $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PSW}$ (537.0); ber.: C, 29.10; H, 2.80; Cl, 13.20; S, 5.90%.

5. *Dichloro[tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdänio]-phosphan-monoborin (6a)*. Zu einer Lösung von 181 mg (0.43 mmol) 2a in 10 ml Benzol werden unter Rühren bei Raumtemperatur 1.29 ml einer 1 M Lösung von Tetrahydrofuran-monoboran in THF zugetropft. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrmals mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 56 mg (31%). Ockergelbe Kristalle. Schmp. 108°C (Zers.). Gef.: C, 35.52; H, 4.01; Cl, 16.80. MS (bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl , ^{98}Mo) 417 ($[\text{M} - \text{BH}_3]^+$). $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BCl}_2\text{MoO}_3\text{P}$ (430.9); ber.: C, 36.23; H, 4.21; Cl, 16.45%.

6. *Dichloro[tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)wolframio]-phosphan-monoborin (6b)*: Analog zu 3. erhält man aus 220 mg (0.43 mmol) 2b und 1.29 ml (1.29 mmol) einer 1 M $H_3B \cdot OC_4H_8$ -Lösung 6b. Ausb. 80 mg (35%). Ockergelbe Kristalle. Schmp. 122°C. Gef.: C, 29.87; H, 3.41; Cl, 13.66. MS (bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl , ^{184}W) 504 ($[M - BH_3]^+$). $C_{13}H_{18}BCl_2O_3PW$ (518.8); ber.: C, 30.09; H, 3.50; Cl, 13.62%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt ausserdem der Höchst AG, Werk Knapsack für eine Chemikalien-spende.

Literatur

- 1 K. Mahmoud, A.J. Rest, M. Luksza, K. Jörg und W. Malisch, *Organometallics*, zur Publ. eingerichtet.
- 2 W. Malisch und R. Alsmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 769.
W. Malisch und P. Panster, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 408.
- 3 Die PF_2 -Iridiumverbindungen $Ir(CO)Cl_2(PEt_3)_3PF_2$ besitzen offenbar diese Reaktionstendenz nicht; vgl. E.A.V. Ebsworth, R.O. Gould, N.T. McManus, D.W.H. Rankin, M.D. Walkinshaw und J.D. Whitelock, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) 227; E.A.V. Ebsworth, N.T. McManus, D.W.H. Rankin und J.D. Whitelock, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 801.
- 4 W. Malisch, H. Rössner, K. Keller und R. Janta, *J. Organomet. Chem.*, 133 (1977) C21.
- 5 P.M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 301.
- 6 W. Angerer und W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.
- 7 J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5087.
- 8 Das Schicksal des dabei eliminierten PCl -Teilchens ist noch nicht geklärt.
- 9 Spektroskopische Daten von 4: 1H -NMR (C_6D_6): 1.67 (s, C_5Me_5). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) 3.8. IR (Methylcyclohexan) $\nu(CO)$: 1985(vs), 1863(vs).
- 10 Zur Schwefelung, BH_3 -Addition und Übergangsmetallkoordination von PCl_2 und PF_2 -Übergangsmetallverbindungen, vgl. [2,3].
- 11 W. Malisch, R. Maisch, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) C1.
- 12 W. McFarlane und D.S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 336.