

Preliminary communication

Übergangsmetallketen-Verbindungen

XXXI *. Addition von Dimethylchlorphosphin an die Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung, eine neuartige CC-Kupplungsreaktion

Matthias Wolfgruber und Fritz R. Kreissl *

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

(Eingegangen den 28. April 1988)

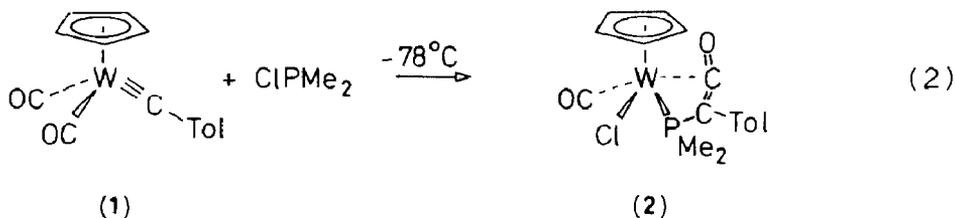
Abstract

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)tolylylcarbynetungsten reacts with dimethylchlorphosphine in a CC coupling reaction to yield an η^3 -phosphinoketene complex.

Cyclopentadienyl-substituierte Carbinkomplexe von Molybdän und Wolfram reagieren mit Lewis-Basen wie Phosphinen [2,3], Kohlenmonoxid [4,5], Isonitrilen [6] oder Cyaniden [7,8] in einer Kohlenstoff–Kohlenstoff-Kupplungsreaktion zu neutralen bzw. anionischen η^1 - bzw. η^2 -Ketenylverbindungen, mit Lewis-Säuren hingegen setzen sie sich unter einem elektrophilen Angriff zu Acyl- [9,10], η^1 -Carben- [11] und η^2 -Thiocarben- [12] sowie zu mehrkernigen Metallkomplexen [13,14] um. Während sekundäre Phosphine, wie Diphenylphosphin, sich an die Wolfram–Kohlenstoff-Dreifachbindung unter Ausbildung eines Wolframa-phospha-cyclopropan-Derivats [15] anlagern (Gl. 1) führt die Umsetzung von Dimethylchlorphosphin



mit Dicarbonyl(cyclopentadienyl)tolylylcarbinwolfram (1) bei -78°C in einer Kohlenstoff–Kohlenstoff-Kupplungsreaktion in hohen Ausbeuten zum η^3 -Phosphinoketenkomplex (2) (Gl. 2) Dieser fällt als blassroter, bei Raumtemperatur in



* XXX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Substanz beständiger, diamagnetischer Feststoff an, der sich in polaren Lösungsmitteln ab -50°C langsam zersetzt. Das in einer gekühlten Küvette aufgenommene IR-Lösungsspektrum ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, Dichlormethan) von **2** zeigt eine sehr intensive Metallcarbonylschwingung und eine schwache Schwingung für das wolframkoordinierte Heterokumulengerüst ($\nu(\text{CO})$): 1996vs, 1638w cm^{-1}). Das ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , CDHCl_2 δ 5.4 ppm, ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) zeigt die erwartenden fünf Signale: C_6H_4 7.29 (m, 4H), C_5H_5 5.35 (d/0.9, 5H), CH_3 2.40 (s, 3H), PCH_3 1.99 (d/12.8, 3H), PCH_3 1.75 (d/10.9 3H), wobei die P-Methylgruppen aufgrund ihrer magnetischen Nichtäquivalenz doppelt auftreten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man neben einem relativ stark entschirmten Metallcarbonylkohlenstoff den terminalen und zentralen Ketenkohlenstoff infolge einer ^{31}P - ^{13}C -Kopplung als Dubletts in den zu erwartenden Verschiebungsbereichen [3,16]. Hervorzuheben ist wiederum die magnetische Nichtäquivalenz beider P-Methylgruppen. Die Zuordnung der Signale erfolgt aufgrund der chemischen Verschiebungen (relativ CD_2Cl_2 54.2 ppm) und der Aufspaltungen (^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern): W-CO 248.1 (d/7.8), C=C=O 216.7 (d/7.8), C_6H_4 136.6, 131.3, 129.3, 129.2, C_5H_5 89.9, CH_3 21.3, C=C=O 19.1 (d/21.5), PCH_3 11.2 (d/36.1), 3.1 (d/35.2). Das ^{31}P -NMR-Spektrum (relativ ext. H_3PO_4) von **2** weist bei δ -50.3 ppm ein von Wolframsatelliten ($J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ 185.5 Hz) begleitetes Singulett auf. Das EI-Massenspektrum von **2** enthält als Signale mit der höchsten relativen Masse bei m/z 476 ($M - \text{CO}$)⁺ und bei m/z 448 ($M - 2\text{CO}$)⁺.

Mit Trimethylphosphit setzt sich **2** unter Substitution der Ketengruppierung zu einem η^1 -Phosphinoketenkomplex [17] um, mit Trimethylphosphin hingegen erfolgt über die Substitution der C=C=O-Einheit hinaus unter Addition eines zweiten Phosphinmoleküls die Ausbildung eines bereits früher beschriebenen kationischen 1-Carbonyl-1-cyclopentadienyl-2,2-dimethyl-3-tolyl-4-trimethylphosphoranyliden-1-wolframa-2-phospha-5-oxa-cyclopenten-Komplexes [18].

Diese Carbin-Keten-Umwandlung lässt sich unter dem Aspekt der formalen elektrophilen Addition eines PMe_2^+ -Kations an die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung diskutieren, wobei ein als Zwischenstufe zu postulierende Phosphinocarbenligand in einer baseninduzierten Carbonyl-Carben-Kupplung in eine η^3 -Phosphinoketeneinheit umgewandelt wird.

Experimenteller Teil

Zu einer Lösung von 1.04 g (2.55 mmol) Dicarbonyl(cyclopentadienyl)tolylcarbinwolfram in 10 ml Dichlormethan gibt man bei -78°C die äquivalente Menge Dimethylchlorphosphin, wobei die Farbe der Lösung augenblicklich nach Dunkelrot umschlägt. Das Rohprodukt wird mit Ether/Pentan (1/10) ausgefällt und durch mehrmaliges Umfällen aus Dichlormethan/Ether/Pentan gereinigt. Trocknen im Hochvakuum liefert bei Raumtemperatur **2** in Form einer blassroten Pulvers. Ausbeute **2**: 1.24 g (96%). Gef.: C, 40.14; H, 3.64; P, 6.09; Cl, 7.75; W, 35.46. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{PO}_2\text{ClW}$ (504.6) ber.: C, 40.46; H, 3.60; P, 6.14; Cl, 7.03; W, 36.43%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 F.R. Kreissl, A. Frank, U. Schubert, T.L. Lindner, G. Huttner, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 632.
- 3 F.R. Kreissl, K. Eberl, W. Uedelhoven, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3782.
- 4 F.R. Kreissl, K. Eberl, W. Uedelhoven, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 859.
- 5 J.B. Sheridan, G.L. Geoffroy, *Organometallics*, 5 (1986) 1514.
- 6 K. Eberl, Dissertation Technische Universität München, 1979.
- 7 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2527.
- 8 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 377.
- 9 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber, J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 640.
- 10 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, H. Keller, J. Riede, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 83.
- 11 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C45.
- 12 F.R. Kreissl, H. Keller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 904.
- 13 J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, I. Moore, F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) C37.
- 14 J.A.K. Howard, J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, I. Moore, F.G.A. Stone, A. Stringer, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 23.
- 15 G.A. Carriedo, V. Riera, M. Luz Rodriguez, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 139.
- 16 J. Firl, W. Runge, *Z. Naturforsch., B*, 29 (1974) 393.
- 17 M. Wolfgruber, F.R. Kreissl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 18 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W.J. Sieber, K. Ackermann, *Organometallics*, 3 (1984) 777.