

**Preliminary communication**

**Zur Addition von Diphenylchlorphosphin an die Metall–  
 Kohlenstoff-Doppelbindung in Cyclopentadienyl(dicarbonyl)-  
 $[\eta^2$ -(methylthio)phenylcarben]molybdän-tetrafluoroborat**

**Claudia M. Stegmair und Fritz R. Kreißl \***

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

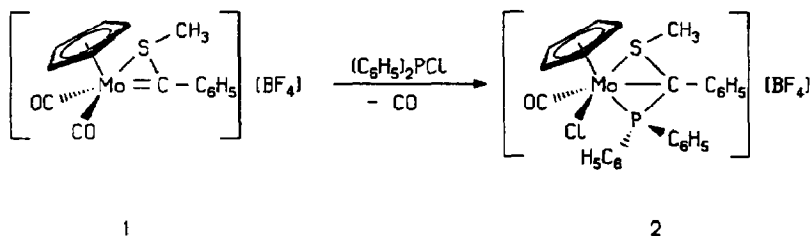
(Eingegangen den 1. August 1990)

**Abstract**

Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)  $[\eta^2$ -(methylthio)phenylcarbene]molybdenum tetrafluoroborate reacts with diphenylchlorophosphine to give the cationic molybda-phospha-thia-bicyclo[1.1.0]butane system.

Kationische  $\eta^2$ -Thiocarbenkomplexe von Molybdän [1,2] und Wolfram [1,3–6]  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}][\text{BF}_4]$  (R=Me, Ph, Tol; M=Mo, W), welche in der Umsetzung entsprechender Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)carbinkomplexe [7,8] mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat [9] zugänglich sind, zeichnen sich vornehmlich durch ein nukleophiles Reaktionsverhalten ihres Carbenkohlenstoffatoms aus. Hierbei ist insbesondere der Angriff elektrophiler Reagenzien wie  $\text{H}^+$ ,  $\text{SR}^+$ ,  $\text{AsR}_2^+$ , S oder Se am Metallcarbenkohlenstoff hervorzuheben [2–4,10].

In einer neuen Reaktion führt die Umsetzung von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) $[\eta^2$ -(methylthio)phenylcarben]molybdän-tetrafluoroborat (**1**) [2] mit Diphenylchlorphosphin bei Raumtemperatur erstmals zu einem kationischen Molybda-phospha-thia-bicyclo[1.1.0]butan-Komplex (**2**).



Die neue bicyclische Verbindung **2** fällt als rosafarbener, diamagnetischer Feststoff an, welcher sich in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Nitromethan gut löst.

Im IR-Lösungsspektrum ( $\nu(\text{CO})$ -Bereich, Dichlormethan) von **2** findet sich infolge der zur Addition der Diphenylphosphino-Gruppe parallel ablaufenden Substitution eines Carbonylliganden nur mehr eine sehr intensive Metallcarbonylschwingung bei  $2056\text{ cm}^{-1}$ .

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [11\*] [ $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , relativ  $\text{CHD}_2\text{NO}_2 = 4.33\text{ ppm}$ ,  $^{31}\text{P-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern,  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.59 (m, 15H),  $\text{C}_5\text{H}_5$  6.20 (d/2.9, 5H),  $\text{SCH}_3$  2.27 (s, 3H)] von **2** steht mit dem Strukturvorschlag eines Metalla-phospha-thia-bicyclo[1.1.0]butan-Kations zwanglos im Einklang.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum [11\*] [ $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , relativ  $\text{CD}_3\text{NO}_2 = 62.8\text{ ppm}$ ,  $^{31}\text{P-}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern] findet man das Metallcarbonyl- [ $\delta = 218.5\text{ ppm}$  (d/10.3)], das *S*-Methyl- ( $\delta = 75.9\text{ ppm}$ ) und die Phenyl- ( $\delta = 135.5$  bis  $125.4\text{ ppm}$ ) bzw. Cyclopentadienylkohlenstoffatome ( $\delta = 98.9\text{ ppm}$ ) in den jeweils zu erwartenden Verschiebungsbereichen. Durch die Addition des Diphenylphosphin-Substituenten an den Carbenkohlenstoff wird dieser in ein vierbindiges C-Atom umgewandelt und erscheint nun relativ stark abgeschirmt als Dublett [ $\delta = 11.2$  (d/8.1)] um  $239\text{ ppm}$  nach höheren Feldstärken verschoben.

Das protonenrauschentkoppelte  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum [11\*] (relativ ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) weist ein Singulett ( $\delta = -5.9$ ) für die Diphenylphosphin-Gruppe auf.

Im FAB-Massenspektrum [12\*] von **2** findet man bei  $m/z = 547$  das Signal für das Kation, welches unter Abspaltung eines Carbonylliganden in das Fragmentation  $\text{Cp}(\text{Cl})\text{Mo}(\text{SMe})\text{C}(\text{Ph})\text{P}(\text{Ph})_2^+$  mit  $m/z = 519$  übergeht.

Die Umsetzung von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -(methylthio)phenylcarben)molybdän-tetrafluoroborat (**1**) mit Diphenylchlorphosphin, bei welcher eine Diphenylphosphin-Einheit an die Molybdän-Kohlenstoff-Doppelbindung addiert sowie zusätzlich ein Carbonyl- durch einen Chloroliganden substituiert wird, läßt sich unter dem Aspekt des elektrophilen Angriffs eines Diphenylphosphin-Kations an den nukleophilen Carbenkohlenstoff in **1** diskutieren. Bezieht man noch den der Synthese vorhergehenden Carbinkomplex  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  mit in die Betrachtung ein, dann ergeben sich insgesamt zwei sukzessive elektrophile Additionen ( $\text{SCH}_3^+$  und  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ ) an Molybdän-Kohlenstoffmehrfachbindungen! Vergleichbare elektrophile Additionen von  $\text{PR}_2^+$ ,  $\text{AsR}_2^+$ - oder  $\text{SR}^+$ -Kationen an die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung werden bei Umsetzungen von Übergangsmetallcarbinkomplexen mit monohalogenierten Phosphinen, Arsinen oder 2-Nitrobenzolsulfenylchlorid diskutiert [13].

## Experimenteller Teil

[1-Carbonyl-1-chloro-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2,3-triphenyl-4-methyl-molybda-2-phospha-4-thiabicyclo[1.1.0]butan]-tetrafluoroborat (**2**): Zu einer Lösung von  $0.66\text{ g}$  ( $1.5\text{ mmol}$ ) **1** in  $10\text{ ml}$  Dichlormethan gibt man bei  $25^\circ\text{C}$  die äquimolare Menge Diphenylchlorphosphin. Nach Beendigung der Gasentwicklung (CO) wird das Rohprodukt mit einem Gemisch aus Ether/Pentan (1:10) ausgefällt und anschließend durch mehrmaliges Umfällen aus Dichlormethan/Ether/Pentan gereinigt. Trocknen am Hochvakuum ergibt **2** in Form eines rosafarbenen Pulvers. Ausbeute **2**:  $0.76\text{ g}$  (80%). Gef.: C, 48.98; H, 3.64; Cl, 5.50; P, 5.47; S 5.34; Mo,

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

14.54.  $C_{26}H_{23}BClF_4MoOPS$  (632.7) ber.: C, 49.36; H, 3.66; Cl, 5.60; P, 4.99; S, 5.07; Mo 15.16%.

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

### Literatur

- 1 N. Ullrich, C.M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, Z. Naturforsch. B, 45 (1990) 921.
- 2 C.M. Stegmair und F.R. Kreißl, unveröffentl. Ergebnisse.
- 3 F.R. Kreißl und H. Keller, Angew. Chem., 98 (1986) 924; Angew. Chem., Int. Ed. Eng., 25 (1986) 904.
- 4 N. Ullrich und F.R. Kreißl, unveröffentl. Ergebnisse.
- 5 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, Organometallics, 3 (1984) 1124.
- 6 R.A. Doyle und R.J. Angelici, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 194.
- 7 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreißl, J. Organomet. Chem., 112 (1976) C27.
- 8 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreißl, Chem. Ber., 112 (1979) 3376.
- 9 H. Meerwein, K.F. Zenner und R. Gipp, Ann. Chem., 688 (1965) 67.
- 10 F.R. Kreißl, F.X. Müller, D.L. Wilkinson und G. Müller, Chem. Ber., 122 (1989) 289.
- 11 Jeol-JNM-GX 270.
- 12 Finnigan MAT 90, 2-Nitrobenzylalkohol, Xe-Saddle Field.
- 13 M. Wolfgruber, C.M. Stegmair und F.R. Kreißl, J. Organomet. Chem., 376 (1989) 45.