

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.)

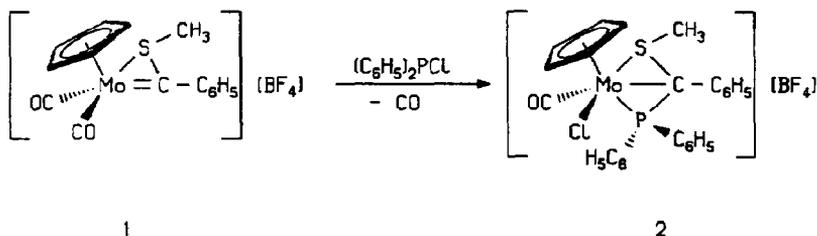
(Eingegangen den 1. August 1990)

Abstract

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

Kationische η^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(η^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 H^+ , SR^+ , AsR_2^+ , S oder Se am Metallcarbenkohlenstoff hervorzuheben [2–4,10].

In einer neuen Reaktion führt die Umsetzung von Dicarbonyl(η^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 cm^{-1} .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [11*] [CD_3NO_2 , relativ $\text{CHD}_2\text{NO}_2 = 4.33\text{ ppm}$, ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern, C_6H_5 7.59 (m, 15H), C_5H_5 6.20 (d/2.9, 5H), 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*] [CD_3NO_2 , relativ $\text{CD}_3\text{NO}_2 = 62.8\text{ ppm}$, ^{31}P - ^{13}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 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 ppm nach höheren Feldstärken verschoben.

Das protonenrauschentkoppelte $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum [11*] (relativ ext. H_3PO_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(η^5 -cyclopentadienyl)(η^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 (SCH_3^+ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$) an Molybdän-Kohlenstoffmehrfachbindungen! Vergleichbare elektrophile Additionen von PR_2^+ , AsR_2^+ - oder 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-(η^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 g (1.5 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan gibt man bei 25°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 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.