

Journal of Organometallic Chemistry, 408 (1991) C5–C8
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21742PC

Preliminary communication

Darstellung und Reaktionen von Trimethylphosphin-substituierten η^2 -Thiocarbenkomplexen des Wolframs

Wolfgang Schütt, Norbert Ullrich und Fritz R. Kreißl *

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,
 W-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Februar 1991)

Abstract

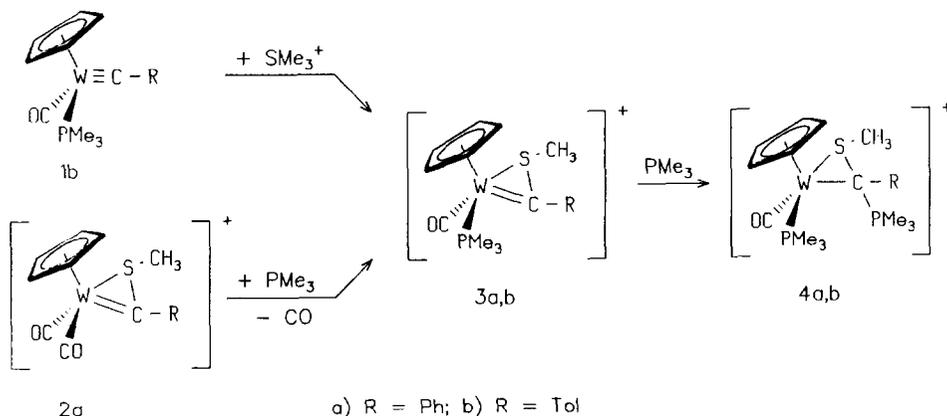
Trimethylphosphine substituted η^2 -thiocarbene complexes of tungsten $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}}][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{Ph, Tol}$) are formed either by reacting carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphine)arylcarbonyntungsten with dimethyl(methylthio)sulfonium tetrafluoroborate or by treatment of dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(methylthio)arylcarbene]tungsten tetrafluoroborate with PMe_3 . Subsequent addition of PMe_3 at the carbene carbon atom provides the corresponding ylid complexes.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)carbinokomplexe $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{M}\equiv\text{CR}$ [1,2] ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{R} = \text{Me, Ph, Tol}$), welche in geringen Ausbeuten bei der Synthese metallsubstituierter η^1 - und η^2 -Ketenylkomplexe des Molybdäns und Wolframs [2–4] anfallen, zeigen wie unsubstituierte Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbinokomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CR}$ [5,6] ein nukleophiles Reaktionsverhalten der Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung.

So führt die Umsetzung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)tolyrcarbinwolfram (**1b**) [1] mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat [7] in Dichlormethan zum η^2 -Thiocarbenkomplex (**3b**). Die analoge phenylsubstituierte Verbindung (**3a**) läßt sich auch durch Phosphinsubstitution eines Carbonylliganden in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe}}][\text{BF}_4]$ (**2a**) erhalten.

Bei der anschließenden Umsetzung der η^2 -Thiocarbenkomplexe **3a,b** mit Trimethylphosphin wird wie bei Fischer Carben- [8] und Angelicis Thiocarbenkomplexen [9] die η^2 -Carben- in eine Ylid-gruppe umgewandelt.

Die neuen Verbindungen **3a–4b** fallen als rotorange bzw. gelbe, diamagnetische, in Dichlormethan oder Acetonitril gut lösliche Feststoffe an. Die $\nu(\text{CO})$ -Lösungsspektren von **3a,b** weisen jeweils eine sehr intensive Metallcarbonylschwingung (**3a** 1972, **3b** 1970 cm^{-1}) auf, welche im Vergleich zum phosphin-substituierten Carbinokomplex (**1b** 1880 cm^{-1}) nach höheren Wellenzahlen verschoben wird. Die Phosphinanlagerung am Carbenkohlenstoff führt bei **4a,b** zu einer erheblichen Erniedrigung der Metallcarbonylwellenzahlen (**4a** 1771 vs. **4b** 1769 vs cm^{-1}).



Die 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **3a–4b** stehen mit den angenommenen Strukturen im Einklang. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3b** äußert sich die Umwandlung des acyclischen Carbin- (**1b**) in einen cyclischen Carbenkohlenstoff in einer beträchtlichen zusätzlichen Abschirmung, wobei die chemischen Verschiebungen der Carben-C-Atome ($\delta \sim 219$ ppm) sehr gut mit den Werten vergleichbarer heteroatomhaltiger η^2 -Carbenkomplexe [10–12] übereinstimmen.

In den Felddesorptions-Massenspektren der η^2 -Thiocarbenkomplexe findet sich jeweils das Signal für das Kation (**3a**: $m/z = 489$, **3b**: $m/z = 503$), während beim Ylid **4b** lediglich das Fragmention $(K - CO)^+$ bei $m/z = 551$ beobachtet wird.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: FT-Infrarot-Spektrometer der Fa. Nicolet vom Typ 5DX mit CaF_2 -Küvetten. 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: FT-NMR-Spektrometer vom Typ JEOL JNM-GX 270. Massenspektren: Finnigan MAT 90.

1. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)[η^2 -(methylthio)phenylcarben]-wolfram-tetrafluoroborat (**3a**)

Eine Lösung von 0.26 g (0.5 mmol) **2a** in 5 ml Dichlormethan wird bei $-20^\circ C$ unter stetem Rühren mit 0.04 g (0.53 mmol) Trimethylphosphin versetzt. Nach 1 h werden das Lösungsmittel und überschüssiges PMe_3 abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen sowie aus Dichlormethan/Ether/Pentan umgefällt. Ausb.: 0.25 g (87%). Gef. C, 35.32; H, 3.98. $C_{17}H_{22}BF_4OPSW$ (576.0) ber. C, 35.45; H, 3.85%.

IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 1972 vs cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2 , relativ $CHDCl_2 = 5.32$ ppm, ^{31}P - 1H -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) C_6H_5 7.64 (m, 5H), C_5H_5 5.79 (d/1.5, 5H), SCH_3 2.14 (s, 3H), PCH_3 1.55 (d/10.2, 9H); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , relativ $CD_2Cl_2 = 53.8$ ppm, ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern): $W-CO$ 227.4 (d/7.4), $W=C$ 219.1 (d/6.4), C_6H_5 143.2, 131.4, 130.2, 129.9, C_5H_5 92.2, SCH_3 34.4 (d/3.7), PCH_3 19.7 (d/35.9). ^{31}P -NMR (relativ ext. H_3PO_4) PCH_3 -24.19 ($^1J(^{183}W-^{31}P) = 360.3$ Hz).

2. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)[η^2 -(methylthio)4-methylphenyl-carben]wolfram-tetrafluorborat (**3b**)

Zu einer Lösung von 0.60 g (1.32 mmol) **1b** in 10 ml Dichlormethan gibt man bei -30°C unter Farbvertiefung 0.25 g (1.28 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluorborat in 5 ml Acetonitril. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt aus Dichlormethan/Ether/Pentan gefällt. Nach mehrmaligem Waschen mit Pentan und anschließendem Trocknen am Hochvakuum erhält man **3b** in Form eines rotbraunen Pulvers. Ausb.: 0.59 g (92%). Gef. C, 36.24; H, 4.33; P, 5.60; W, 30.09. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{OPSW}$ (590.1) ber. C, 36.64; H, 4.10; P, 5.25; W, 31.16%.

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1970 vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , relativ $\text{CHDCl}_2 = 5.32$ ppm, $^{31}\text{P-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) C_6H_4 7.50 (m, 4H), C_5H_5 5.76 (d/1.0, 5H), SCH_3 2.37 (s, 3H), CH_3 2.12 (s, 3H), PCH_3 1.55 (d/10.3, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.8$ ppm, $^{31}\text{P-}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern): W-CO 227.9 (d/7.3), W = C 219.6 (d/5.9), C_6H_4 141.4, 140.8 (d/1.5), 131.6, 130.6, C_5H_5 92.1, SCH_3 34.3 (d/3.7), CH_3 21.7, PCH_3 19.7 (d/35.9). $^{31}\text{P-NMR}$ (relativ ext. H_3PO_4) PCH_3 -23.86 ($^1J(^{183}\text{W-}^{31}\text{P}) = 357.5$ Hz).

3. [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methyl-3-phenyl-1-trimethylphosphin-3-trimethylphosphoranyliden-1-wolframa-2-thiacyclopropan]-tetrafluorborat (**4a**)

Eine Lösung von 0.20 g (0.35 mmol) **3a** in 10 ml Dichlormethan wird bei 0°C mit 0.05 ml (0.65 mmol) PMe_3 versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel sowie überschüssiges PMe_3 und reinigt das Rohprodukt durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether/Pentan. Gelbe Kristalle. Ausb. 0.24 g (93%). Gef.: C, 34.61; H, 4.45; Cl, 8.70; W, 25.24. $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{BF}_4\text{OP}_2\text{SW} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (737.1) ber.: C, 34.22; H, 4.51; Cl, 9.62; W, 24.94%.

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1771 vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , relativ $\text{CHDCl}_2 = 5.32$ ppm, $^{31}\text{P-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) C_6H_5 7.28 (m, 5H), C_5H_5 5.12 (d/2.0, 5H), SCH_3 2.28 (s, 3H), W-P CH_3 1.63 (d/8.8, 9H), PMe_3 1.61 (d/12.7, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.8$ ppm, $^{31}\text{P-}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern): W-CO 236.8 (dd/15.6, 8.5), C_6H_5 139.3, 133.7 (d/3.7), 129.7 (d/3.7), 128.7 (d/3.7), C_5H_5 90.8, SCH_3 33.2 (d/3.7), W-P Me_3 20.3 (d/34.0), PMe_3 11.5 (d/56.1). $^{31}\text{P-NMR}$ (relativ ext. H_3PO_4) PCH_3 38.1 ($^3J(^{31}\text{P-}^{31}\text{P}) = 3.7$ Hz), W-P CH_3 -12.8 ($^1J(^{183}\text{W-}^{31}\text{P}) = 303.8$ Hz, $^3J(^{31}\text{P-}^{31}\text{P}) = 3.7$ Hz).

4. [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-3-trimethylphosphoranyliden-1-wolframa-2-thiacyclopropan]-tetrafluorborat (**4b**)

Wie unter 3. beschrieben setzt man 0.34 g (0.58 mmol) **3b** mit 0.05 ml (0.65 mmol) PMe_3 um und arbeitet analog auf. Gelbes Pulver. Ausb. 0.36 g (94%). Gef.: C, 38.24; H, 5.22. $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{OP}_2\text{SW}$ (666.2) ber.: C, 37.86; H, 4.99%.

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1769 vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , relativ $\text{CHDCl}_2 = 5.32$ ppm, $^{31}\text{P-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) C_6H_4 7.11 (m, 4H), C_5H_5 5.13 (d/2.0, 5H), CH_3 2.36 (d/2.9, 3H), SCH_3 2.27 (s, 3H), W-P CH_3 1.64 (d/9.3, 9H), PMe_3 1.61 (d/12.2, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.8$ ppm, $^{31}\text{P-}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern): W-CO 236.9 (dd/15.8, 8.4), C_6H_4 139.0 (d/4.4), 135.8, 133.5, 130.1 (d/3.7), C_5H_5 90.8, SCH_3 33.0 (d/3.7), CH_3 21.0 (d/1.5), W-P Me_3 20.2 (d/34.5), PMe_3 11.9 (d/57.2). $^{31}\text{P-NMR}$ (relativ ext.

H_3PO_4) PCH_3 37.8 ($^3J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3.5$ Hz), W-PCH_3 -12.5 ($^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 303.8$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3.5$ Hz).

Dank: Wir danken Frau R. Dumitrescu für die Aufnahme der Massenspektren, Frau U. Graf und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F.R. Kreißl, W. Uedelhoven und D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) C27.
- 2 C.M. Stegmair und F.R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 3 F.R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T.L. Lindner und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 649; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 632.
- 4 F.R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 110; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 102.
- 5 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- 6 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3376; F.R. Kreißl, P. Stückler und E.W. Meineke, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.
- 7 H. Meerwein, K.-F. Zenner und R. Gipp, *Ann. Chem.*, 688 (1965) 67.
- 8 F.R. Kreißl, in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 151-189.
- 9 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen und R.J. Angelici, *Organometallics*, 5 (1986) 2481.
- 10 F.R. Kreißl, M. Wolfgruber und W.J. Sieber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C4; F.R. Kreißl und M. Wolfgruber, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1307.
- 11 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, *Organometallics*, 3 (1984) 1124.
- 12 N. Ullrich, C. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 921.