

Preliminary communication

Phosphenium-Übergangsmetallkomplexe

XX*. Stabilisierung von Mesitylphosphiniden durch ein $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}$ - und ein $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragment **

Ulrich-Andreas Hirth und Wolfgang Malisch

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

(Eingegangen den 11. Mai 1992)

Abstract

The reaction of the secondary metallo-phosphanes $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{W}-\text{P}(\text{Mes})$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_3$) (**1a, b**) with the iron complex $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**2**) or $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{I}$ (**3**), respectively, affords the ferrio(wolframio)phosphonium salts $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{W}-\text{P}(\text{Mes})-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}$ (**4a**), BF_4 (**4b**)). Deprotonation of **4a, b** with DBU results, in both cases, in the selective formation of a $\text{W}=\text{P}$ bond owing to additional CO - or Me_3P -elimination to give the phosphinidene complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{P}(\text{Mes})-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (**6**).

Die Reaktion sekundärer Metallo-phosphane des Molybdäns und Wolframs $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_3\text{M}-\text{P}(\text{H})\text{Mes}$ [2] mit den Organometall-Lewis-Säuren $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_3\text{M}]\text{BF}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) [3] erweist sich als ein einfacher und ergiebiger Zugang zu den Bis(metallo)phosphoniumsalzen $\{[\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_3\text{M}]_2\text{P}(\text{H})\text{Mes}\}\text{BF}_4$ [4], die nach Deprotonierung und Decarbonylierung die Phosphiniden-Komplexe $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{M}=\text{P}(\text{Mes})-\text{M}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{R}_5$ liefern. Im Gegensatz zu den bislang bekannten Vertretern dieser Substanzklasse [5,6] findet sich in diesem Fall eine Koordination des Phosphinidens an elektronisch inäquivalente Metalleinheiten. Beim Einsatz von Hetero-Bis(metallo)phosphoniumsalzen stellt sich damit die Frage, welches der beiden Metallzentren bevorzugt zur $\text{M}=\text{P}$ -Bindungsbildung herangezogen wird. Eine Klärung wird im folgenden anhand von gleichzeitig $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ - und $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{W}$ -substituierten Systemen ($\text{L} = \text{CO}, \text{Me}_3\text{P}$) versucht.

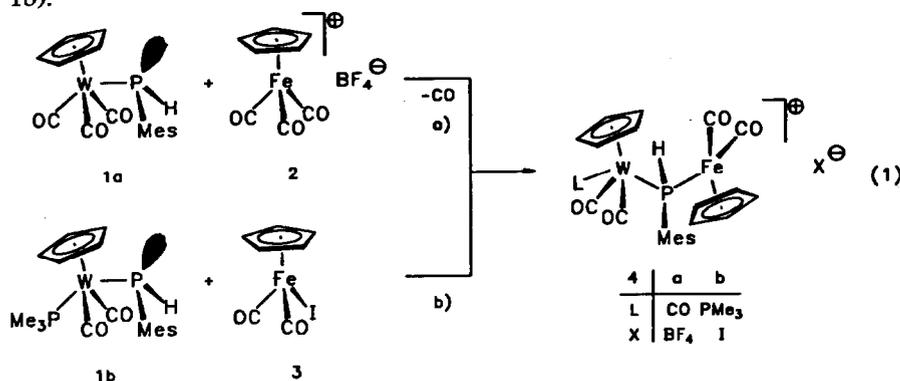
Zu ihrer Gewinnung setzt man das Wolframio-mesitylphosphan **1** mit dem Tricarbonyl(cyclopentadienyl)eisenkation von **2** um, was bei Raumtemperatur innerhalb von 4 Stunden unter CO -Verdrängung zur quantitativen Bildung von **4a**

Correspondence to: Prof. Dr. W. Malisch.

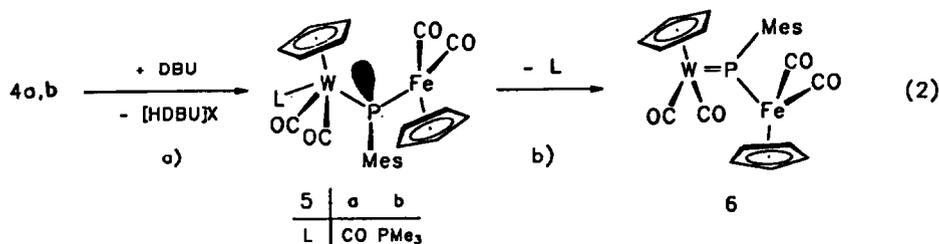
* XIX. Mitteilung s. Ref. 1.

** Diese Ergebnisse entstammen der Dissertation U.-A. Hirth, Universität Würzburg, 1991.

führt (Gl. 1a). Das Me_3P -substituierte Wolframio-mesitylphosphan **1b**, dessen Lewisbasizität gegenüber **1a** deutlich gesteigert ist, ergibt in entsprechender Weise bereits mit den neutralen Iodo-Eisenkomplex **3** unter Halogensubstitution **4b** (Gl. 1b).



Behandlung von **4a, b** bei Raumtemperatur in Methylenechlorid mit DBU führt in beiden Fällen zum Phosphinidenkomplex **6**, der nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als rotbraunes, in allen organischen Lösungsmitteln gut lösliches Kristallpulver isoliert wird.



Die Bildung von **6** erklärt sich aus der Deprotonierung von **4a, b** zu den Bis(metallo)phosphanen **5a, b**, die infolge spontaner Decarbonylierung auch bei -78°C spektroskopisch nicht nachweisbar sind. Als eindeutiger Strukturbeleg für **6** ist die $J(\text{PW})$ -Kopplung anzusehen, die den für die Koordination von sp^2 -Phosphor an Wolfram typischen großen Betrag von 488 Hz zeigt. Außerdem verändert sich $\delta^{31}\text{P}$ beim Übergang von **4a, b** zu **6** in charakteristischer Weise von -151.3 bzw. -130.4 ppm auf $+352.5$ ppm [7].

Gleichung 2b liegt somit ein kontrollierter, intramolekularer Ligandenaustausch zugrunde, in dessen Verlaufe der doppelt metallierte Phosphido-phosphor von **5a, b** Wolframkoordiniertes Kohlenmonoxid bzw. Trimethylphosphan unter $\text{W}=\text{P}$ -Bindungsbildung substituiert. Während sich dieser Prozeß bei **5a** aufgrund der bekannt hohen Koordinationsfestigkeit der CO-Einheiten des $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragments versteht, entspricht die bevorzugte Eliminierung von Trimethylphosphan aus dem $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}$ -Fragment nicht der Erwartung.

Sie verschließt den ursprünglich erhofften neuen Zugang zu einer Phosphor-Eisen-Doppelbindungseinheit, so daß der Verbindungstyp $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}=\text{PR}_2$ weiter auf den nur in Lösung existenten Mesitylvertreter beschränkt bleibt [8].

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in einer Schutzgasatmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. $^1\text{H-NMR}$: JEOL FX 90 Q und Bruker AC 200 (bez. auf das jeweilige Solvens als Standard). $^{31}\text{P-NMR}$: Bruker WH 90 und JEOL FX 90 Q. IR: Gitterspektrometer Perkin Elmer, Modell 283. Massenspektren: Varian MAT CH7. Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare, unkorrigiert).

1. $\{[\text{Dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ferrio}][\text{tricarbonyl}-(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-wolframio}]\text{mesitylphosphonium}\}\text{tetrafluoroborat (5a)}$. Eine Lösung von 91 mg (0.19 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-PH}(\text{Mes})$ (**1a**) in 10 ml Methylenchlorid wird mit 55 mg (0.19 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (**2**) versetzt und das Reaktionsgemisch 4 h bei Raumtemp. gerührt (CO-Entwicklung). Nach Entfernen des Solvens im Vakuum verbleibt **4a**, das nach dreimaligem Waschen mit je 3 ml Methylcyclohexan im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 115 mg (81%), zitronengelbes Kristallpulver, Schmp. 210°C. Molare Leitfähigkeit [$\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$] in Acetonitril (25°C): 121.2 ($c = 4.9 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$). $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 7.01$ (s(breit), 2H, *m*-H); 6.55 (d, $^1J(\text{HP}) = 328.6$ Hz, 1H, HP); 5.99 (d, $^3J(\text{HCWP}) = 0.7$ Hz, 5H, $\text{H}_5\text{C}_5\text{W}$); 5.31 (d, $^3J(\text{HCFeP}) = 1.0$ Hz, 5H, $\text{H}_5\text{C}_5\text{Fe}$); 2.57 (s(breit), 3H, *o*- CH_3); 2.48 (s(breit), 3H, *o*- CH_3); 2.28 ppm (s(breit), 3H, *p*- CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = -151.3$ ppm (s, $^1J(\text{PW}) = 128.3$ Hz). IR (Methylenchlorid): $\nu(\text{CO}) = 2044$ (vs), 2028 (vs), 1998 (s), 1946 (vs); (Acetonitril): $\nu(\text{CO}) = 2046$ (vs), 2029 (vs), 1998 (s), 1942 (vs) cm^{-1} . Anal.: Gef.: C, 37.60; H, 3.07. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{FeO}_5\text{PW}$ (643.76) ber.: C, 38.54; H, 2.97%.

2. $\{[\text{Dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ferrio}][\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\text{trimethylphosphan})\text{wolframio}]\text{mesitylphosphonium}\}\text{tetrafluoroborat (5b)}$. Eine Lösung von 139 mg (0.26 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-PH}(\text{Mes})$ (**1b**) in 10 ml Toluol wird mit 79 mg (0.26 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-I}$ (**3**), gelöst in 5 ml desselben Lösungsmittels, versetzt und das Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag an **5b** wird abgetrennt, 2 mal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausb. 201 mg (92%), zitronengelbes Kristallpulver, Schmp. 178°C. Molare Leitfähigkeit [$\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$] in Acetonitril (25°C): 119.2 ($c = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$). $^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril- d_3): $\delta = 6.94$ (s(breit), 2H, *m*-H); 6.28 (d, $^1J(\text{HP}) = 323.1$ Hz, 1H, HP); 5.17 (s, 5H, $\text{H}_5\text{C}_5\text{W}$); 5.31 (d, $^3J(\text{HCFeP}) = 1.3$ Hz, 5H, $\text{H}_5\text{C}_5\text{Fe}$); 2.44 (s(breit), 6H, *o*- CH_3); 2.27 (s, 3H, *p*- CH_3); 1.71 ppm (d, $^2J(\text{HCP}) = 10.3$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$). $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta\text{P}(\text{Mes}) = -130.5$ ppm (d, $^1J(\text{P}^1\text{W}) = 155.3$ Hz, $^2J(\text{PWP}) = 20.5$ Hz); $\delta\text{P}(\text{Me}) = -16.6$ ppm (d, $^1J(\text{P}^2\text{W}) = 193.4$ Hz, $^2J(\text{PWP}) = 20.5$ Hz). IR (Methylenchlorid): $\nu(\text{CO}) = 2033$ (s), 1995 (s), 1946 (m), 1864 (vs); (Acetonitril): $\nu(\text{CO}) = 2029$ (s), 1989 (s), 1944 (m), 1863 (vs); $\nu(\text{PH}) = 2240$ (w) cm^{-1} . Anal.: Gef. C, 36.96; H, 3.78; $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{FeIO}_4\text{P}_2\text{W}$ (836.08) ber.: C, 37.35; H, 3.74%.

3a. $\text{Dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\{\lambda^4\text{-}[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ferrio}]\text{-}(\text{mesityl})\text{phosphandiyl}\}\text{wolfram(II) (6)}$. Zu 54 mg (0.07 mmol) $\{[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}][\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}]\text{PH}(\text{Mes})\}\text{BF}_4$ (**4a**) in 10 ml Methylenchlorid gibt man bei Raumtemp. 10 mg (0.07 mmol) DBU. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung unter spontaner CO-Entwicklung von gelb nach rotbraun. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum, Aufnehmen des Rückstands in 2 ml Toluol und Abtrennen von Unlöslichem wird chromatographisch aufgearbeitet (Säule 10×2 cm; Al_2O_3 Akt.-Stufe III, neutral, Toluol). Elution der am schnellsten laufenden, rotbraunen Zone liefert nach

Abdampfen des Solvens im Vakuum **6**. Ausb. 32 mg (67%), rotbraunes Kristallpulver, Schmp. 140°C. ¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 6.67 (s(breit), 2H, *m*-H); 4.99 (s, 5H, H₅C₅W); 4.49 (d, ³J(HCFeP) = 1.5 Hz, 5H, H₅C₅Fe); 2.38 (s(breit), 6H, *o*-CH₃); 2.16 ppm (s, 3H, *p*-CH₃). ³¹P-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 352.5 ppm (s, ¹J(PW) = 487.6 Hz). IR (Benzol): ν(CO) = 2019 (s), 1978 (vs), 1901 (vs), 1817 (s); (Pentan): ν(CO) = 2025 (s), 1988 (vs), 1915 (s), 1841 (s) cm⁻¹. Anal.: Gef. C, 42.32; H, 3.79. C₂₄H₂₁FeO₅PW (660.10) ber.: C, 43.67; H, 3.21%.

Analog **6** aus **5b** unter Me₃P-Eliminierung: Ausb.: 78%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Diese Arbeiten wurden im Rahmen des SFB 347 ("Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle") durchgeführt.

Literatur

- 1 U.A. Hirth, W. Malisch, H. Käb, Th.A. Bright, T. Ertel, S. Hückmann und H. Bertagnolli, in Vorbereitung.
- 2 U.A. Hirth, W. Malisch, M. Nieger und E. Niecke, in Vorbereitung.
- 3 W. Beck und K. Sünkel, Chem. Rev., 88 (1988) 1405.
- 4 G. Huttner und K. Evertz, Acc. Chem. Res., 19 (1986) 406.
- 5 A.M. Arif, A.H. Cowley, N.C. Norman, A.G. Orpen und M. Pakulski, Organometallics, 7 (1988) 309.
- 6 (a) K. Jörg, W. Malisch, A. Meyer, W. Reich und U. Schubert, Angew. Chem., 98 (1986) 103; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 25 (1986) 92; (b) W. Malisch, A. Meyer, K. Jörg, U. Hofmocker, M. Schmeußer, R. Schemm und W.S. Sheldrick, Phosphorus Sulfur, 30 (1987) 205.
- 7 E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch und R. Boese, Angew. Chem., 96 (1984) 705; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23 (1984) 738.
- 8 A. Spörl, M. Märkl, H. Käb, U. Dauer und W. Malisch, in Vorbereitung.