

Journal of Organometallic Chemistry, 440 (1992) 335–339
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22867

Elektrophile Addition des Thiomethyl-Kations an η^5 -Cyclopentadienyl(ethoxymethylcarben)- (nitrosyl)(trimethylphosphin)molybdän

Fritz R. Kreißl und Norbert Ullrich

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

(Eingegangen den 27. April 1992)

Abstract

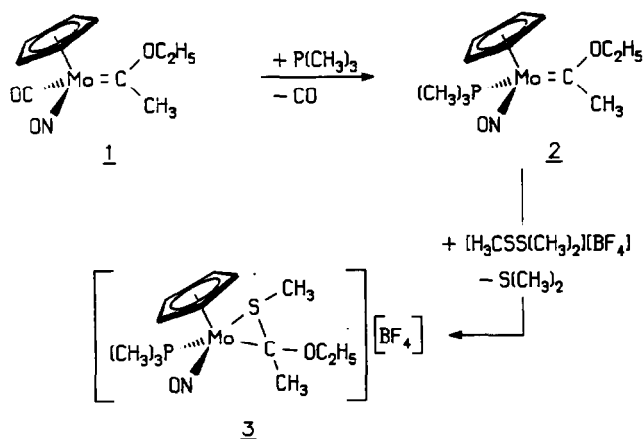
Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(ethoxymethylcarbene)(nitrosyl)molybdenum reacts with trimethylphosphine with substitution of the carbonyl ligand. Subsequent electrophilic addition of the methylthio cation SCH_3^+ at the nucleophilic carbene carbon atom affords a new cationic molybdathia-cyclopropane system.

Zusammenfassung

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(ethoxymethylcarben)(nitrosyl)molybdän setzt sich mit Trimethylphosphin unter Substitution des Carbonylliganden um. Durch nachfolgende elektrophile Addition des Methylthio-Kations SCH_3^+ an den nukleophilen Carbenkohlenstoff erfolgt die Ausbildung eines kationischen Molybdathia-cyclopropan-Systems.

Die meisten Übergangsmetallverbindungen mit einer Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung werden aufgrund ihres ausgeprägt elektrophilen Carbenkohlenstoffs den "Fischer"-Carbenkomplexen zugeordnet [1–4]. Im Vergleich hierzu sind nur wenige Beispiele für die nukleophile Reaktionsweise bekannt [5]. Der 1971 von Fischer und Beck erstmals dargestellte Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(nitrosyl)ethoxyphenylcarben-Komplex des Molybdäns $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{Mo}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ [6] reagiert mit Triphenylphosphin aufgrund einer hohen Elektronendichte am Carbenkohlenstoff bevorzugt am Molybdän in einer CO/ PPh_3 -Substitution zu $\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Mo}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ [7]. Dieses Reaktionsverhalten ähnelt dem kationischer η^2 -Thiocarbenkomplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ (R = Me, Ph, Tol) [8,9], welche mit Trialkyl- bzw. -arylphosphinen unter Substitution einer Carbonylgruppe entsprechende η^2 -Thiocarben-Komplexe $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ [10]

Correspondence to: Prof. Dr. F.R. Kreißl.



(R = Ph, Tol) ergeben. Sowohl die unsubstituierte als auch die PR_3 -haltige η^2 -Thiocarben-Verbindung wird bei der Umsetzung mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat von einem Thiomethyl-Kation SCH_3^+ an der Wolfram-Kohlenstoff-Doppelbindung elektrophil unter Ausbildung eines Wolframa-dithiabicyclobutan-Systems angegriffen [8,11,12]. Der durch stufenweise Umsetzung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(nitrosyl)molybdän mit Methylolithium und Triethylxonium-tetrafluoroborat erhältliche Carbenkomplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{NO})\text{Mo}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ (**1**) reagiert mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat in unübersichtlicher Weise zu einem Produktgemisch. Hingegen addiert der in einem Carbonyl/Trimethylphosphin-Austausch zugängliche, leicht modifizierte Carbenkomplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{NO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ (**2**) ein SCH_3^+ -Kation unter Ausbildung eines Molybda-thia-cyclopropan-Komplexes **3**.

3 fällt in Form eines hellgelben, diamagnetischen, mikrokristallinen Pulvers an, welches sich in polaren Solventien wie Dichlormethan, Acetonitril oder Nitromethan gut löst. Im IR-Lösungs-Spektrum (CH_2Cl_2) findet sich für die NO-Schwingung des Nitrosylliganden eine sehr intensive Absorption bei 1661 cm^{-1} , welche gegenüber den entsprechenden Carbenkomplexen **1** ($\nu(\text{CO}) = 1958$, $\nu(\text{NO}) = 1607\text{ cm}^{-1}$) und **2** ($\nu(\text{NO}) = 1542\text{ cm}^{-1}$) infolge einer Positivierung deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben vorliegt. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren (Tab. 1) der beiden Carbenkomplexe **1** und **2** weisen die zu erwartenden Signale auf und lassen sich somit zwanglos mit den Werten ähnlich gebauter Carbenkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{Mo}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ und $\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Mo}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ [7] vergleichen.

Die nachfolgende Überbrückung der Molybdän-Carbenkohlenstoff-Doppelbindung durch die Thiomethyl-Einheit SCH_3^+ führt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** zu einem zusätzlichen Signal für die S-Methylprotonen bei 2.17 ppm sowie zu einer deutlichen Verschiebung der restlichen Protonenresonanzen. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Tab. 2) der Verbindungen **1** und **2** werden die Signale für den jeweiligen Carbenkohlenstoff mit $\delta = 330.2\text{ ppm}$ (**1**) bzw. $\delta = 310.2\text{ ppm}$ (**2**) sowie die der restlichen Kohlenstoffatome in den für acyclische Thiocarben-Komplexe typischen Verschiebungsbereichen [13] gefunden, wobei die P-Methyl-

Tabelle 1

$^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 1–3 in CD_2Cl_2 (JEOL-JNM-GX 270, 27 MHz, chemische Verschiebungen relativ $\text{CDHCl}_2 = 5.32$ ppm). Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

	1	2	3
C_5H_5	5.68 (5H, s)	5.56 (5H, d/1.5)	5.89 (5H, d/2.0)
OCH_2CH_3	4.57 (2H, dq/10.7/7.3)	4.40 (2H, q/7.3) 3.33 (1H, dq/9.2/6.8)	4.32 (1H, dq/9.2/6.8)
SCH_3		2.17 (3H, s)	
CH_3	2.42 (3H, s)	2.24 (3H, d/1.0)	2.09 (3H, s)
OCH_2CCH_3	1.54 (3H, t/7.3)	1.45 (3H, t/7.3)	1.31 (3H, t/6.8)
PCH_3		1.38 (9H, d/8.8)	1.72 (9H, d/10.8)

und C-Methyl-Signale von 2 infolge einer ^{31}P - ^{13}C -Kopplung in Dubletts aufspalten.

Die mit der Addition eines SCH_3 -Kations verbundene Umwandlung des Carbenkohlenstoffs in 2 in ein vierbindiges C-Atom spiegelt sich bei 3 in einer drastischen Verschiebung des entsprechenden Signals ($\delta = 129.0$ ppm) nach höheren Feldstärken wider. Vergleichbare Verschiebungswerte werden sowohl bei der Anlagerung eines Thiomethyl-Kations [11] als auch bei der Protonierung [14] von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ beobachtet. Das neu auftretende Dublett bei $\delta = 31.5$ ppm wird der S-Methylgruppe zugeordnet; seine chemische Verschiebung und seine $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante ($J = 2.8$ Hz) gleichen Werten, wie sie für $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{WC}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)\text{SMe}][\text{BF}_4]$ ($\delta = 33.2$ ppm, $J = 3.7$ Hz) gefunden werden [10]. In den protonenrauschentkoppelten $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (JEOL-JNM-GX 270, 109.37 MHz, Dichlormethan, relat. 85% H_3PO_4 (extern) = 0 ppm) führt die Überbrückung der Molybdän-Kohlenstoff-Doppelbindung durch das Thiomethyl-Kation zu einer geringfügigen Verschiebung des PMe_3 -Signals von $\delta = 17.49$ (2) nach $\delta = 7.50$ ppm (3). Ein vergleichbarer Effekt zeigt sich auch bei der Thiomethyl-Überbrückung der $\text{W}=\text{C}$ -Doppelbindung in Carbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)[η^2 -(methylthio)tolylcarben]wolfram-tetrafluoroborat [12].

Die Substitution des Carbonylliganden in Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(ethoxymethylcarben)(nitrosyl)molybdän (1) durch eine Trimethylphosphingruppe verändert den Charakter dieses Verbindungstyps signifikant — aus dem klassi-

Tabelle 2

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 1–3 in CD_2Cl_2 (JEOL-JNM-GX 270, 67.94 MHz, chemische Verschiebungen relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.80$ ppm). Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

	MoC	CO	C_5H_5	OCH_2	SCH_3	CCH_3	CH_3	PCH_3
1	330.2	228.7	96.9	75.6	–	42.8	15.1	–
2	310.2	–	96.6	72.2	–	40.1 (d/1.8) ^b	15.6	20.1 (d/28.5) ^a
3	129.0	–	102.8	69.4	31.5 (d/2.8) ^b	17.2	14.9	16.8 (d/32.2) ^a

^a $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$, ^b $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$.

schen Fischer-Carbenkomplex mit einem elektrophilen Carben-C-Atom wird ein nukleophiler Vertreter. Statt der bei **1** und seinem analogen Komplex $C_5H_5(CO)(NO)Mo=C(OCH_3)C_6H_5$ charakteristischen Aminolyse-reaktion (Ersatz des Methoxysubstituenten durch einen NR_2 -Rest bei der Umsetzung mit sekundären Aminen [2,15–17]) eröffnet sich nun die Möglichkeit des elektrophilen Angriffs am jetzt nukleophilen Carbenkohlenstoffatom. Der Austausch des Carbonylliganden mit einem ausgeprägten σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhalten durch einen starken Donor-Liganden wie Trimethylphosphin reicht somit aus, die Umpolung des Charakters des Carbenkohlenstoffs zu bewirken.

Experimenteller Teil

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(ethoxymethylcarben)(nitrosyl)molybdän (1)

7.00 g (28.3 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(nitrosyl)molybdän werden in 50 ml Diethylether gelöst und bei $-30^\circ C$ über einen Tropftrichter langsam mit 17 ml einer 5%igen etherischen Lithiummethyl-Lösung versetzt. Bereits vor vollendeter Zugabe fällt das Addukt als rosafarbener Feststoff aus. Nach 1 h wird die überstehende Lösung verworfen und das Rohprodukt mehrmals mit Pentan gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos ist. Anschließend wird noch anhaftendes Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen, das zurückbleibende Pulver in 50 ml Dichlormethan gelöst und bei $-50^\circ C$ mit 6.0 g (31.6 mmol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat versetzt. Nach 1 h filtriert man die braune Lösung bei $-50^\circ C$ über eine mit Kieselgel beschickte Kühlfritte (D3) und entfernt das Lösungsmittel am Hochvakuum. Der Rückstand wird bei $-30^\circ C$ über Kieselgel chromatographiert. Das Produkt läuft mit Dichlormethan/Pentan (1/5) als gelbe Zone voraus. Nachfolgendes Umkristallisieren aus Pentan und Trocknen am Hochvakuum liefert **1** als zitronengelbes Pulver; Fp. $27^\circ C$. Ausbeute 4.69 g (57%). Gef.: C, 41.44; H, 4.58; N, 4.79. $C_{10}H_{13}NO_3Mo$ (291.26) ber.: C, 41.25; H, 4.50; N, 4.81%. Molmasse 291 (massenspektrometrisch bez. auf ^{96}Mo).

η^5 -Cyclopentadienyl(ethoxymethylcarben)(trimethylphosphin)(nitrosyl)molybdän (2)

Zu einer Lösung von 0.16 g (0.55 mmol) **1** in 5 ml Pentan gibt man bei $-30^\circ C$ 0.1 ml Trimethylphosphin und erwärmt die Lösung auf Raumtemperatur. Nach 2 h werden das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylphosphin abgezogen und der ausgefallene Feststoff mehrmals mit Pentan gewaschen. Trocknen am Hochvakuum liefert **2** als gelbes Pulver; Ausb. 0.18 g (97%). C, 42.60; H, 6.45; N, 4.25; Mo, 28.96. $C_{12}H_{22}NO_2PMo$ (339.2) ber.: C, 42.49; H, 6.54; N, 4.13; Mo, 28.28%. Molmasse 339 (massenspektrometrisch bez. auf ^{96}Mo).

[1-(η^5 -Cyclopentadienyl)-3-ethoxy-2,3-dimethyl-1-(trimethylphosphin)-1-nitrosyl-1-molybda-2-thia-cyclopropan]-tetrafluoroborat (3)

Zu einer Lösung von 0.35 g (1.03 mmol) **2** in 10 ml Dichlormethan gibt man bei $-30^\circ C$ 0.20 g (1.02 mmol) Dimethyl(methylthio)-sulfonium-tetrafluoroborat in 2 ml Acetonitril. Nach 3 h wird das Lösungsmittelgemisch am Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Das Produkt wird mit Diethylether gefällt, zweimal aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Hellgelbes Pulver. Ausb. 0.30 g (62%). Gef.: C, 32.80; H, 5.24; N, 2.88; S, 6.63. $C_{12}H_{22}NO_2PMo$ (473.1) ber.: C, 33.00; H,

5.33; N, 2.96; S, 6.78%. Molmasse des Kations 386 (massenspektrometrisch/FD bez. auf ^{96}Mo).

Dank

Wir danken Frau U. Amari und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau R. Dumitrescu für die Aufnahmen der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580.
- 2 U. Klabunde und E.O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 441.
- 3 F.R. Kreißl, C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 679; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 643.
- 4 F.R. Kreißl und W. Held, *J. Organomet. Chem.*, 86 (1975) C10.
- 5 R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 98.
- 6 E.O. Fischer und H.-J. Beck, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 3101.
- 7 H.-J. Beck, Dissertation, Technische Universität München, 1970.
- 8 F.R. Kreißl, und H. Keller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 924; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1972) 904.
- 9 N. Ullrich, C. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 921.
- 10 W. Schütt, N. Ullrich und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) C5.
- 11 N. Ullrich, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) C9.
- 12 W. Schütt, Diplomarbeit, Technische Universität München 1991.
- 13 C.G. Kreiter und V. Formacek, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 155; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 141.
- 14 F.R. Kreißl, F.X. Müller, D.L. Wilkinson und G. Müller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 289.
- 15 E. Moser und E.O. Fischer, *Naturwissenschaften*, 54 (1967) 615.
- 16 E.O. Fischer, B. Heckl und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 359.
- 17 F.R. Kreißl, in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1983, S. 151