

JOM 23187PC

Preliminary Communication

Darstellung und Röntgenstrukturuntersuchung von [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3-dimethyl-1-trimethylphosphin-3-trimethylphosphoranylidene-1-wolframa-2-thiacyclopropan]-tetrafluoroborat

W. Schütt, E. Herdtweck, F. Hahn¹ und F.R. Kreißl

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

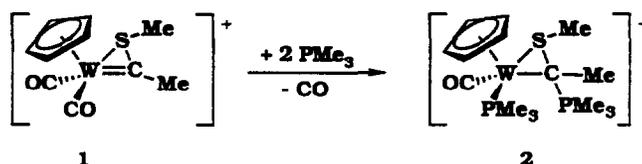
(Eingegangen den 5. August 1992)

Abstract

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -(methylthio)methylcarbene) tungsten tetrafluoroborate reacts with an excess of trimethylphosphine under carbonyl substitution and addition of trimethylphosphine at the carbene carbon to yield a 'wolframa-thiacyclopropane' complex with a trimethylphosphoranylidene unit. Synthesis, spectroscopic investigation and the X-ray structure are reported.

An kationischen η^2 -Thiocarbenkomplexen des Molybdäns und Wolframs $[L(CO)_{2-n}(PMe_3)_n - \overline{W} = C(R)SMe]^+$ ($R = H$, alkyl, aryl; $n = 0, 1$) mit $L = HBpz_3$ [1–3], C_5H_5 [4–7] läßt sich sehr gut der Einfluß des Liganden L auf die elektronischen Verhältnisse am Zentralmetall und folglich auch am Carbenkohlenstoff aufzeigen. Während Dicarbonyl(hydrotrispyrazolyl borato)(η^2 -methylthiocarben)wolfram-trifluormethansulfonat [1–3] einen elektrophilen Carbenkohlenstoff aufweist, verfügen oben genannte Carbenverbindungen mit einem η^5 -Cyclopentadienylliganden hingegen über einen nukleophilen Carbenkohlenstoff [4,8]. Eine nach Fenske [9,10] sowie Hofmann [11] unter bestimmten Umständen für den Carbenkohlenstoff zu erwartende Amphiphilie wird schließlich in den Modellverbindungen $(CO)_2(PPh_3)_2Ru=CF_2$ [12], $Cp(CO)_2Re=CH-$

$CH_2CH_2C(CH_3)_3$ [13] und $[Cp(CO)(PMe_3)\overline{Mo} = C(Ph)SMe][BF_4]$ [14] verwirklicht. Diese wird auch bei entsprechenden η^2 -Thiocarbenkomplexen des Wolframs $[Cp(CO)(PMe_3)\overline{W} = C(R)SMe][BF_4]$ ($R = Ph, Tol$) [7,15] beobachtet und ermöglicht den Angriff des elektrophilen SMe^+ -Kations (Aufbau einer Metalldithia-bicyclobutan-Einheit) sowie des nukleophilen Trimethylphosphins (Bildung eines Ylidkomplexes). Für die Darstellung der entsprechenden methyl-substituierten Verbindung $[Cp(CO)(PMe_3)\overline{W} - C(Me)(PMe_3)SMe][BF_4]$ erweist sich die schrittweise Umsetzung von $[Cp(CO)_2\overline{W} = C(Me)SMe][BF_4]$ mit überschüssigem PMe_3 als vorteilhaft, die in glatter Reaktion zum entsprechenden ylidischen Metallheterocyclus führt:



Der neue Komplex 2 fällt als gelber, diamagnetischer, in Acetonitril und Nitromethan gut löslicher Feststoff an. Sein $\nu(CO)$ -Lösungsspektrum (CH_2Cl_2) zeigt bei 1770 cm^{-1} eine sehr intensive Metallcarbonylschwingung. Im $^{13}C\{-^1H\}$ -NMR-Spektrum von 2 [CD_3NO_2 , 67.94 MHz, Chemische Verschiebungen relativ $CD_2HNO_2 = 62.8\text{ ppm}$, ($^{31}P\text{-}^{13}C$)-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern] spaltet das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms bei $\delta = 232.3\text{ ppm}$ infolge einer $^{31}P\text{-}^{13}C$ -Wechselwirkung mit den Phosphoratomen des PMe_3 -Liganden sowie der ylidischen PMe_3 -Einheit mit $^2J(^{31}P\text{-}^{13}C) = 13.3\text{ Hz}$ bzw. $^3J(^{31}P\text{-}^{13}C) = 6.0\text{ Hz}$ in ein Doppeldublett auf. Der ehemalige Carbenkohlenstoff findet sich mit $\delta = 21.4\text{ ppm}$ in dem für quartäre Kohlenstoffatome typischen Verschiebungsbereich und führt durch Spin-Spin-Kopplung mit beiden ^{31}P -Kernen zu einem Doppeldublett mit $^1J(^{31}P\text{-}^{13}C) = 45.0\text{ Hz}$ bzw. $^2J(^{31}P\text{-}^{13}C) = 3.7\text{ Hz}$. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstante der am quartären Kohlenstoffatom addierten Trimethylphosphingruppe belegen mit $\delta = 10.5\text{ ppm}$ (d/57.0 Hz) eindeutig das Vorliegen eines vierfach gebundenen Phosphors mit positiver Partialladung [16]. Für den Trimethylphosphinliganden werden mit $\delta = 20.5\text{ ppm}$ und $^1J(^{31}P\text{-}^{13}C) = 34.0\text{ Hz}$ die zu erwartenden Werte gefunden [17,18]. Die restlichen Signale lassen sich den

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

¹ Gegenwertige Adresse: STOE & CIE GmbH, Hilpertstraße 10, W-6100 Darmstadt, Germany.

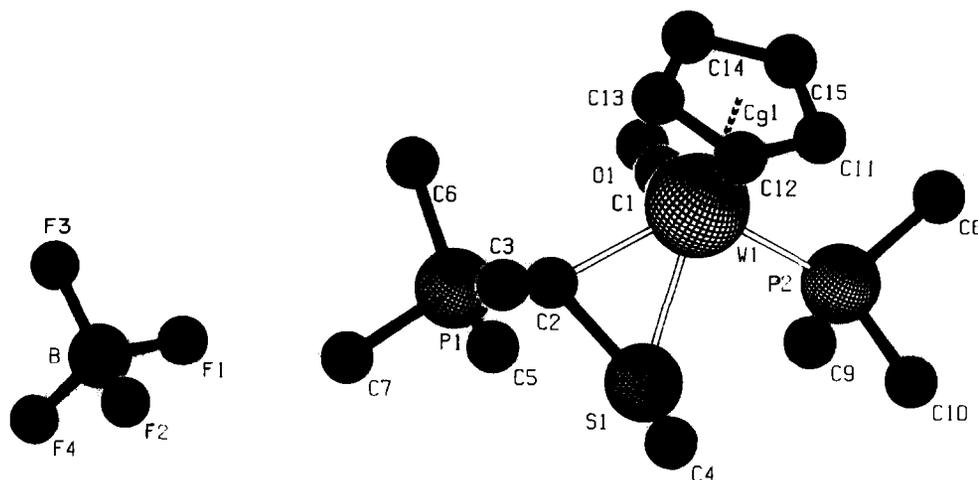


Abb. 1. Struktur von 2.

Cyclopentadienyl- ($\delta = 90.3$ ppm), Methylthio- ($\delta = 29.6$ ppm (d/2.8 Hz)) und C-Methyl-Kohlenstoffatomen ($\delta = 27.9$ ppm (d/9.2 Hz)) zuordnen.

Im protonenrauschenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von 2 (109.37 MHz, Nitromethan, relat. extern. 85% $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0$ ppm) finden sich zwei Dubletts, die der ylidischen PMe_3 -Einheit ($\delta = 38.5$ ppm, d/ $^3J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 4.3$ Hz) und dem Trimethylphosphinliganden ($\delta = -13.5$ ppm, d/ $^3J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 4.3$ Hz, $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 303.8$ Hz) entsprechen.

Die massenspektroskopische Untersuchung von 2 zeigt mittels der Fast-Atomic-Bombardment-Technik (Nitrobenzylalkohol-Matrix) das Signal für das Kation $[\text{M}]^+$ bei $m/z = 503$ sowie die Fragmentionen $[\text{M} - \text{PMe}_3]^+$ bei $m/z = 427$ und $[\text{M} - \text{PMe}_3 - \text{CO}]^+$ bei $m/z = 399$.

Nach der Röntgenstrukturanalyse [19 *] von 2 liegt das Kation als quadratische Pyramide mit dem Cyclopentadienylliganden an der Spitze vor. Innerhalb des Wolframa-thia-cyclopropanrings weisen die Wolfram-C(2)- mit 221.9(7) pm, die Wolfram-Schwefel mit 244.1(3) pm und die Schwefel-(C2)-Bindungen mit 181.5(8) pm jeweils Einfachbindungsabstände auf, die sehr gut mit entsprechenden Bindungslängen in $[\text{HB}(\text{pz})_3]\text{K}(\text{CO})_2\text{W}-\text{CH}(\text{PPh}_2)\text{SCH}_3$ [2] [W-C = 223(3) pm, W-S = 242.9(1) pm, S-C = 182.1(8) pm] oder $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{C}_6\text{H}_5$ [20] [W-C = 232(2) pm] vergleichbar sind. Der P(1)-C(2)-Bindungsabstand stimmt mit 177.1(8) pm gut mit Werten überein, wie sie in $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PMe}_3][\text{BF}_4]$ [21] [179(1) pm] und $[\text{C}_5\text{mu}01\text{H}_5(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}-\text{As}(\text{Me}_2)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4$

$\text{CH}_3)=\text{C}(\text{PMe}_3)-\text{O}][\text{I}]$ [22] [181.9(11) pm] gefunden werden.

1. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Infrarot-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer vom Typ FT1600 mit CaF_2 -Küvetten. ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren: FT-NMR-Spektrometer vom Typ JEOL JNM-GX 270. Massenspektrum: Finnigan MAT 90.

1.1. 1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3-dimethyl-1-trimethylphosphin-3-trimethylphosphoranyliden-1-wolframa-2-thiacyclopropan-tetrafluorborat (2)

Eine Lösung von 0.3 g (0.64 mmol) 1 in 10 ml Dichlormethan wird bei -50°C mit 0.15 ml (1.95 mmol) Trimethylphosphin versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich nach kurzer Zeit ein hellgelber Niederschlag abscheidet. Nach 12 h entfernt man das Lösungsmittel und unverbrauchtes PMe_3 am Hochvakuum and wäscht den zurückbleibenden gelben Feststoff mehrmals mit je 10 ml Dichlormethan. Anschließendes Umkristallisieren aus Acetonitril liefert gelbe Kristalle.

Ausb.: 0.32 g (85%). Gef.: C, 30.46; H, 4.81; P, 10.40; W, 31.29. $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{OP}_2\text{SW}$ (590.1) ber.: C, 30.53; H, 4.95; P, 10.50; W, 31.15%. ^1H -NMR (CD_3NO_2 , relativ $\text{CHD}_2\text{NO}_2 = 4.33$ ppm, ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) C_5H_5 $\delta = 5.31$ ppm (5H, d/1.95), SCH_3 $\delta = 2.32$ ppm (3H, s), CH_3 $\delta = 1.95$ ppm (3H, d/18.07), $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 1.80$ ppm (9H, d/12.7), $\text{W}-\text{P}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 1.69$ ppm (9H, d/8.79).

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

Dank

Wir danken Frau R. Dumitrescu für die Aufnahme der Massenspektren, Frau I. Liß und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Weiterhin danken wir der Fa. STOE für die Vermessung des Einkristalles und für die gute Zusammenarbeit.

Literatur und Bemerkungen

- H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson und R. J. Angelici, *Organometallics*, 3 (1984) 1124.
- H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson und R. J. Angelici, *Organometallics*, 5 (1986) 2481.
- R. J. Angelici, in *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 123.
- F. R. Kreißl und H. Keller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 924; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 904.
- N. Ullrich, C. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1989) 921.
- N. Ullrich, E. Herdtweck und F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) C9.
- W. Schütt, N. Ullrich und F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) C5.
- F. R. Kreißl, F. X. Müller, D. L. Wilkinson and G. Müller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 289.
- N. M. Kostic und R. F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6477.
- R. F. Fenske, in *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure and Theory*, Texas A&M University Press, College Station, TX 1983, S. 305.
- P. Hofmann, in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 113.
- G. R. Clark, S. V. Hoskins, T. C. Jones und W. R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 719.
- C. P. Casey, P. C. Vosejka und F. R. Askham, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 3713.
- F. R. Kreißl und C. M. Stegmair, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2747.
- W. Schütt, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, 1991.
- F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4940.
- L. J. Todd und J. R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- R. J. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 719.
- Gelbe Prismen aus Acetonitril/Dichlormethan/Diethylether. Ungefähres Format des vermessenen Einkristalles $0.36 \times 0.48 \times 0.88$ mm. Systematische Auslöschungen: $h0l$ ($l = 2n + 1$), $0k0$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe: Monoklin $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14); Gitterkonstanten aus einer least-squares-Verfeinerung von 213 Reflexlagen aus orientierenden Aufnahmen bei Beugungswinkel: $7.1^\circ < 2\theta < 48.4^\circ$; $a = 1184.7(6)$, $b = 1144.3(4)$, $c = 1576.2(9)$ pm, $\beta = 92.43(4)^\circ$; $V = 2135 \cdot 10^6$ pm³; Summenformel: C₁₅H₂₉OP₂SW·BF₄ (590.1 amu), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.836$ g cm⁻³; $F(000) = 1152$; Gerät: Einkreisdiffraktometer mit Flächendetektor (IPDS [23*] der Fa. STOE), Mo K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm), Graphitmonochromator: $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$; Meßbereich: $7.1^\circ < \theta < 48.8^\circ$; $0^\circ < \phi < 240^\circ$; Meßzeit: 32 h; Meßmodus: Oszillationen; Meßmethode: Rotationsmethode [24]; Scanbreite: Bruttointensität jedes Reflexes anhand einer kreisförmigen Integrationsfläche mit $d = 2.25$ mm, Untergrundintensität anhand einer ringförmigen Fläche von $d = 2.55$ mm und Breite von 0.15 mm (diese Dimensionen sind für alle Reflexe konstant); Intensitätskontrolle: Während der Auswertung (Integration) aller Aufnahmen anhand der mittleren Reflexintensitäten. Orientierungskontrolle: Nach jeder Auswertung (Integration) einer Aufnahme anhand aller Reflexlagen im Bereich $7.1^\circ < 2\theta < 48.8^\circ$ mit $I/\sigma(I) > 6.0$ (jeweils ca. 100 Reflexe). 16500 gemessene Reflexe (h : -13 bis 13, k : -13 bis 13, l : -17 bis 17) Winkelbereich $3.6^\circ < \theta < 24.2^\circ$ bei 240 Aufnahmen; bei jeder dieser Aufnahmen oszillierte der Kristall während der 3minütigen Belichtung des Detektors mit $\Delta\phi = 1^\circ$ um die ϕ -Achse; insgesamt wurde ein ϕ -Bereich von 240° erfaßt; keine Absorptionskorrektur; $\mu = 54.3$ cm⁻¹; Strukturlösung: Pattersonmethode, Differenzfourier-synthesen; 3285 unabhängige Reflexe, davon 3285 mit $I > 0.0$ zur Verfeinerung benutzt; 226 Parameter full-matrix verfeinert; $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.053$; $R_w = [\Sigma_w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma_w F_o^2]^{1/2} = 0.028$; $R_{\text{merge}} = 0.054$; Eine Differenzfouriersynthese nur mit den Schweratomlagen läßt wenige Wasserstoffpositionen erkennen. Auf dieser Basis sind die Wasserstofflagen in idealer Geometrie berechnet ($d(\text{C-H}) = 95$ pm, pro Kohlenstoffatom ein kollektiv isotroper Auslenkungsfaktor; $B_H = 1.3 \cdot B_C$) und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. Shift/Err: Kleiner 0.003 im letzten Verfeinerungszyklus. Restelektronendichte: $+1.45$ e₀⁻ Å⁻³; 56 pm neben dem Schweratom $W -1.44$ e₀⁻ Å⁻³. Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Ref. 25 entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [26]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-IV [27] mit den Programmen SHELX-86 [28], SHELX-76 [29] und PLUTON [30] auf einer MicroVAX 3100. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56731, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- V. A. Semion und Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, 9 (1968) 1046.
- F. R. Kreißl und P. Friedrich, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 553; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 543.
- F. R. Kreißl, M. Wolfgruber und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 175.
- Allgemeine Beschreibung der Methode mit dem STOE IPDS: Bei der Rotationsmethode wird während der Belichtung eines unbewegten Flächendetektors (früher: Film, hier: Imaging Plate) der Kristall langsam um die ϕ -Achse eines Einkreisdiffraktometers um den Betrag $\Delta\phi$ gedreht (typischerweise: $\Delta\phi = 0.1^\circ$ bei orientierenden Aufnahmen, 1° bei der Datensammlung). Bei der Datensammlung grenzen die einzelnen ϕ -Bereiche aneinander (keine Überlappung). Man unterscheidet zwischen rotierenden (ϕ -Achse bewegt sich nur in einer Richtung) und oszillierenden Aufnahmen (ϕ -Achse führt oszillierende Bewegung durch). Oszillierende Aufnahmen liefern in der Regel bei langen Belichtungszeiten oder sich schnell zersetzenden Kristallen bessere Daten. Die Belichtung mit Röntgenstrahlen erzeugt auf der ebenen Imaging Plate (Durchmesser: 180 mm) ein metastabiles Bild in Form von F-Zentren, welches anschließend durch einen Laser-Scan (He-Ne-Laser, 632 nm, 15 mW) ausgelesen wird. Die Abtastung der Plattenoberfläche erfolgt derart, daß sich die Platte mit zunehmender Geschwindigkeit dreht und dabei ein Lesekopf vom Plattenrand ausgehend in Richtung Plattenmittelpunkt ebenfalls mit zunehmender Geschwindigkeit fährt. Dies ergibt

- eine konstante Integrationszeit von 100 μ s pro Pixel (Pixel-durchmesser: 150 μ m). Gleichzeitig erfaßt ein Photomultiplier die resultierende Lumineszenz (Maximum bei ca. 390 nm). Mittels eines ADC-Wandlers (16 bit) wird das elektrische Signal digitalisiert. Nach dem Auslesevorgang wird die Imaging Plate durch kurze Bestrahlung mit einer Halogenlampe für die nächste Aufnahme vorbereitet (Restinformation wird gelöscht).
- 24 U.W. Arndt und A.J. Wonacott, *The Rotation Method in Crystallography*, North-Holland, Amsterdam, 1977.
 - 25 D. T. Cromer und J. D. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 3211.
 - 26 D. T Cromer und D. I. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 42 (1970) 1891.
 - 27 W. Scherer, R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck, *STRUX-IV, ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg, 1980, und TU München, 1985 und 1990, Deutschland.
 - 28 G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, Deutschland 1986.
 - 29 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.
 - 30 A.L. Spek, *PLUTON, An Integrated Tool for the Analysis of the Results of a Single Crystal Structure Determination*, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 46 (1990) C34.