

Amphiphilie kationischer η^2 -Phosphinocarbenkomplexe des Wolframs

J. Ostermeier, W. Hiller, F.R. Kreißl *

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching, Deutschland

Eingegangen am 5. Oktober 1994

Abstract

η^2 -Phosphinocarbene complexes of tungsten containing a trimethyl-phosphine ligand show an amphiphilic behavior. With the Lewis acid SMe^+ an electrophilic attack occurs at the metal-carbon double bond to give 1-tungsta-2-phospha-4-thia-bicyclo[1.1.0]butane complexes. On the contrary the Lewis base, PMe_3 , adds at the carbene carbon atom to yield a cationic trimethylphosphoranylidene complex. However, treatment of dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -(diphenylphosphino)methyl-carbene)-tungsten-tetraphenylborate with the less nucleophilic triethylamine causes deprotonation at the methyl group providing dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- η^2 -diphenylphosphinovinytungsten.

Zusammenfassung

Trimethylphosphin-substituierte η^2 -Phosphinocarbenkomplexe des Wolframs $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{PR}'_2][\text{PF}_6]$ zeigen gegenüber Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat bzw. Trimethylphosphin ein amphiphiles Verhalten. So greift die Lewis-Säure SMe^+ die Metall-Carbenbindung unter Ausbildung von 1-Wolframa-2-phospha-4-thia-bicyclo[1.1.0]butankomplexen an. Trimethylphosphin hingegen führt unter nucleophiler Addition am Carbenkohlenstoffatom zu einem kationischen Trimethylphosphoranylidene-Komplex. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{PPh}_2][\text{BPh}_4]$ schließlich setzt sich mit dem schwächeren Nucleophil Triethylamin unter Deprotonierung der C_{Carben} -Methylgruppe zu Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -diphenylphosphinoviny)wolfram um.

Keywords: Tungsten; Amphiphilic carbene complexes; Phosphino carbene complexes

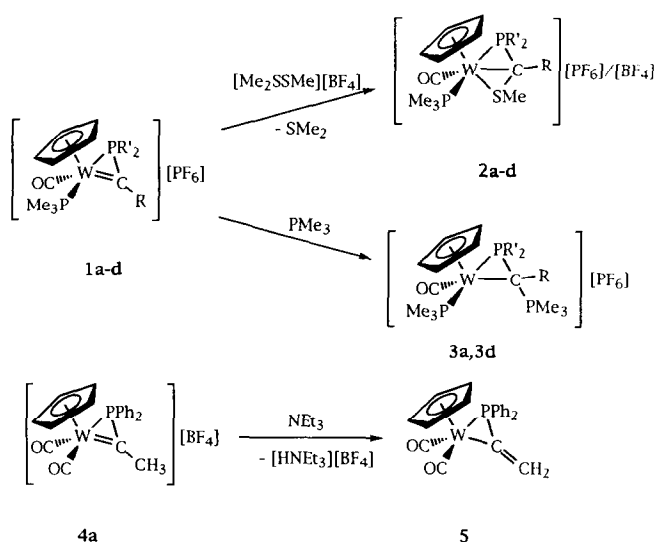
1. Einleitung

Bezüglich ihrer Reaktivität werden Übergangsmetall-Carbenkomplexe [1–6] bevorzugt in elektrophile Fischer- und in nukleophile Schrock-Carbenkomplexe eingeteilt, wobei erstere durch ein spätes Übergangsmetall in einer niedrigen Oxidationsstufe und die Schrockschen Verbindungen von einem elektronenarmen, frühen Übergangsmetall in hoher Oxidationsstufe sowie einem elektronenreichen Carbenkohlenstoffatom geprägt werden. Kationische η^2 -Phosphinocarbenkomplexe des Wolframs $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{PR}'_2][\text{PF}_6]$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{ToI}$) [7] hingegen lassen sich keiner der beiden Gruppen eindeutig zuordnen, sondern zeichnen sich durch eine

nach Fenske [8,9] sowie Hofmann [10] unter bestimmten Umständen für den Carbenkohlenstoff zu erwartende Amphiphilie aus. Vereinzelt Beispiele für ambivalente Übergangsmetall-Carbenkomplexe liegen bereits in $(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}=\text{CF}_2$ [11], $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}(\text{H})(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [12] sowie $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{alkyl}, \text{aryl}$) [13–15] vor. Wir berichten nachfolgend über die Umsetzung kationischer η^2 -Phosphinocarbenkomplexe $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{PR}'_2][\text{PF}_6]$ **1a–1d** ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{ToI}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$) [7] mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat, bei der in nahezu quantitativer Ausbeute die Lewis-Säure SMe^+ die Metall-Carbenkohlenstoff-Doppelbindung überbrückt.

Die neuen bicyclischen Komplexe **2a–2d** werden in Form gelber Kristalle isoliert und verfügen nur über eine begrenzte Löslichkeit in Acetonitril, Nitromethan oder Aceton.

* Corresponding author.



	a	b	c	d
R	Me	Ph	Tol	Tol
R'	Ph	Ph	Ph	Me

Setzt man hingegen $[Cp(CO)PMe_3W=C(R)PR'_2][PF_6]$ (**1a–1d**) mit PMe_3 um, so erfolgt in einem nukleophilen Angriff des Phosphins am Carbenkohlen-

stoffatom die Ausbildung hellgelber, diamagnetischer Ylidkomplexe **3a–3d**.

Mit der Fähigkeit zur Addition von elektrophilen und nukleophilen Molekülen wie SMe^+ bzw. PMe_3 weisen die η^2 -Phosphinocarbenkomplexe $[Cp(CO)(PMe_3)W=C(R)PR'_2][BF_4]$ ebenfalls amphiphile Eigenschaften und somit Analogien zu entsprechenden η^2 -Thiocarbenkomplexen $[Cp(CO)LM=C(R)SMe][BF_4]$ ($M = Mo, W$; $R = Me, Ph, Tol$; $L = CO, PMe_3$) [6,15–19] auf. Allerdings stößt die Addition des S-Methylkations an die $M=C_{Carben}$ -Bindung von dicarbonylsubstituierten Komplexen $[Cp(CO)_2W=C(R)PR'_2][BPh_4]$ (sowohl mit einem Cyclopentadienyl- als auch einem Hydrotrispyrazolyliganden) auf Schwierigkeiten [20] — der Ersatz des Trimethylphosphinliganden durch eine Carbonylgruppe wirkt sich folglich in einer Verminderung des nucleophilen Charakters der η^2 -Phosphinocarbenkomplexe aus.

Eine weitere Ähnlichkeit zwischen η^2 -Phosphino- und η^2 -Thiocarbenkomplexen [21] zeigt sich bei der Umsetzung von **4a** mit Triethylamin, bei der weder eine Additions- noch eine Substitutionsreaktion sondern vielmehr die Deprotonierung der C-Methylgruppe zur Bildung eines dunkelgelben, diamagnetischen Diphenylphosphinovinyl-Komplexes (**5**) führt.

Die neuen diamagnetischen Komplexe **2a–5** sind IR-, 1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR- und massenspektrometrisch charakterisiert, wobei für die ylidische

Tabelle 1

1H -NMR-Spektren von **2a**, **2c** (CD_3NO_2), **2b** (CD_3CN) sowie **2d**, **3a**, **3d**, **5** (CD_2Cl_2). (Relative Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern.)

	2a	2b	2c	2d	3a	3d	5
$C_6H_{6/5}$	7.49 (10, m)	7.58 (15, m)	7.67 (14, m)	7.48 (4, m)	7.70 (10, m)	7.04 (4, m)	7.43 (20, m)
$C=CH_2$	–	–	–	–	–	–	7.12 (1, dd, 13.7, 1.2) 6.05 (1, dd, 37.6 (1.2))
C_5H_5	6.31 (5, dd, 1.5, 1.5)	6.28 (5, s)	6.41 (4, dd, 1.5, 1.5)	6.11 (5, d, 2.0)	5.15 (5, d, 2.0)	4.99 (5, d, 2.4)	5.27 (5, s)
CCH_3	3.39 (3, dd, 7.8, 1.0)	–	2.45 (3, s)	2.44 (3, s)	1.32 (3, dd, 17.6, 10.8)	2.32 (3, d, 2.4)	–
PMe_2	–	–	–	2.12 (3, d, 12.7) 2.02 (3, d, 12.7)	–	1.94 (3, d, 8.8) 1.68 (3, d, 8.4)	–
SCH_3	2.91 (3, s)	2.27 (3, s)	2.52 (3, s)	2.62 (3, s)	–	–	–
$CPMe_3$	–	–	–	–	1.54 (9, d, 12.2 ^a)	1.66 (9, d, 11.7)	–
$WPMe_3$	1.61 (9, d, 10.3)	1.38 (9, d, 9.1)	1.52 (9, d, 9.8)	1.78 (9, d, 9.8)	1.71 (9, d, 8.8)	1.63 (9, d, 8.8)	–

Verbindung **3a** zusätzlich eine Kristallstrukturanalyse vorliegt.

2. Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von **2a–2d** enthalten jeweils eine sehr starke Metallcarbonylschwingung ($\nu_{\text{CO}} = 2026\text{--}2032\text{ vs cm}^{-1}$), die im Vergleich zu den Edukten **1a–1d** um $40\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben vorliegt. Ein gegenläufiger Effekt zeigt sich bei den Ylidverbindungen (ν_{CO} : **3a** 1794 vs cm^{-1} , **3d** 1790 vs cm^{-1}) bzw. beim Phosphinovinylkomplex **5** ($\nu_{\text{CO}} = 1942\text{ vs cm}^{-1}$, 1861 vs cm^{-1}).

In den ^1H -NMR-Spektren (Tabelle 1) von **2a–2d** führt die erfolgte Addition des Methylthio-Kations zu einem neuen Signal für die SCH_3 -Protonen ($\delta = 2.27\text{--}2.91\text{ ppm}$) und bewirkt zusätzlich eine verstärkte magnetische Entschirmung der bereits vorhandenen Wasserstoffatome. Bei **3a**, **3d** hingegen erfolgt eine signifikante Verschiebung des C-CH_3 -Signals nach höheren Feldstärken; die ylidischen P-Methylgruppen ergeben ein Dublett im Bereich von $\delta = 1.54\text{--}1.66\text{ ppm}$ mit einer $^2J(^{31}\text{P-}^1\text{H})$ -Kopplungskonstante [22,23] von ca. 12 Hz. Beim Phosphinovinylkomplex **5** schließlich lassen sich die Doppeldubletts der Methylenprotonen bei $\delta = 7.12\text{ ppm}$ ($J_{\text{PH}} = 13.7$, $J_{\text{HH}} = 1.2\text{ Hz}$) bzw. 6.05 ppm ($J_{\text{PH}} = 37.6$, $J_{\text{HH}} = 1.2\text{ Hz}$) aufgrund ihrer unterschiedlichen $^3J(^{31}\text{P-}^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten bezüglich ihrer *cis/trans*-Stellung zum Ringphosphoratom zuordnen.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Tabelle 2) der neuen Verbindungen **2a–5** spiegeln die erfolgte Umwandlung des Carbenkohlenstoffatoms in einer sehr starken

zusätzlichen Verschiebung nach höheren Feldstärken wider. Für die Wolframa-phospha-thia-bicyclobutan-Komplexe **2a–2d** beobachtet man das Signal des Ringkohlenstoffatoms bei $\delta = 58.3\text{--}66.7\text{ ppm}$; infolge einer Kopplung mit beiden Phosphoratomen (terminal, cyclisch) liegt es in ein Dublett von Dubletts aufgespalten vor. Beim ylidischen Vertreter **3a** zeigt sich mit $\delta = -18.7\text{ ppm}$ eine noch stärkere Abschirmung, wobei infolge einer $^{31}\text{P-}^{13}\text{C}$ -Kopplung mit allen drei im Molekül vorhandenen Phosphoratomen das Muster einer ddd-Aufspaltung entsteht. Das Spektrum des Phosphinovinyl-Komplexes **5** zeigt für das ungesättigte Ringkohlenstoffatom bei $\delta = 136.1\text{ ppm}$ ein Dublett mit $^1J(^{31}\text{P-}^{13}\text{C}) = 29.4\text{ Hz}$. Zusätzlich wird die Resonanz der ehemaligen C-Methylgruppe stark entschirmt und findet sich ebenfalls als Dublett ($^2J(^{31}\text{P-}^{13}\text{C}) = 10.1\text{ Hz}$) im Alkenbereich bei $\delta = 126.9\text{ ppm}$ wider.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Tabelle 3) von **2a–2d** stehen beim Ringphosphoratom sowohl seine chemische Verschiebung von $\delta = 53.2\text{--}57.4\text{ ppm}$ als auch die sehr kleine $^1J(^{183}\text{W-}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von $159.0\text{--}170.9\text{ Hz}$ mit der Formulierung eines dreigliedrigen Metall-Phosphor-Kohlenstoffrings [24–26] bestens im Einklang. Das Phosphoratom des acyclischen PMe_3 -Liganden zeigt eine wesentlich stärker ausgeprägte Abschirmung, verbunden mit einer signifikant größeren Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstanten. Bei den Verbindungen **3a**, **3d** hingegen finden sich jeweils drei Doppeldubletts für das terminale, das cyclische sowie das ylidische Phosphoratom. Die Umwandlung des η^2 -Phosphinocarbon- in einen Phosphinovinyl-Liganden bei **5** wirkt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum nur geringfügig aus. Während die

Tabelle 2

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a**, **2c** (CD_3NO_2), **2b** (CD_3CN) sowie **3a**, **5** (CD_2Cl_2). (Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern.)

	2a	2b	2c	3a	5
W-CO	209.6 (dd, 11.5 ^b , 3.2 ^b)	207.6 (dd, 10.1 ^b , 4.6 ^b)	208.7 (dd, 10.1 ^b , 4.6 ^b)	229.3 (dd, 11.0 ^b , 5.5 ^b)	228.0 (d, 6.4 ^b)
$\text{C}_6\text{H}_{6/5}$	136.8–122.9 (m)	137.1–120.1 (m)	144.1–120.5 (m)	136.0–128.8 (m)	133.5–128.5 (m)
C=CH ₂	–	–	–	–	126.9 (d, 10.1 ^b)
C_5H_5	93.3	93.4	93.5	88.5	90.2
W-C	58.3 (dd, 6.8 ^a , 6.9 ^b)	65.5 (dd, 14.7 ^a , 6.4 ^b)	66.7 (dd, 13.3 ^a , 6.0 ^b)	–18.7 (ddd, 53.0 ^a , 37.4 ^a , 4.8 ^c)	136.1 (d, 29.4 ^a)
C-CH ₃	24.5 (d, 10.1 ^b)	–	21.5	28.0 (d, 7.4 ^b)	–
S-CH ₃	17.1	26.5 (d, 11.0 ^c)	26.6 (d, 10.1 ^c)	–	–
W-P(CH ₃) ₃	19.8 (d, 36.8 ^a)	19.9 (d, 36.8 ^a)	20.1 (d, 36.8 ^a)	24.2 (dd, 33.1 ^a , 5.5 ^c)	–
C-P(CH ₃) ₃	–	–	–	13.5 (d, 57.0 ^a)	–

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

^b $^2J(^{31}\text{P-}^{13}\text{C})$

^c $^3J(^{31}\text{P-}^{13}\text{C})$

chemische Verschiebung mit $\delta = -124.1$ ppm nahezu konstant bleibt, nimmt der Betrag der PC-Kopplung um ca. 34 Hz auf $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 135.5$ Hz ab.

Die Kristallstrukturanalyse (Tabellen 4–6) von **3a** zeigt einen Wolframa-phospha-cyclopropan-Ring (Abb. 1), der Teil einer verzerrt quadratisch pyramidalen Struktur um das Zentralmetall ist. Innerhalb der Wolframa-phospha-cyclopropaneinheit weisen die W–C(1)- mit 234.7 pm die W–P(1)- mit 238.2 pm sowie die P(1)–C(1)-Bindung mit 178.3(3) pm Einfachbindungsabstände auf; sie entsprechen Werten wie in $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)\text{SCH}_3][\text{BF}_4]$ [14] (W–C = 221.9 pm), $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{C}_6\text{H}_5$ [27] (W–C = 232 pm). Die ylidische Phosphor-Kohlenstoff-Bindungs-länge P(3)–C(1) gleicht mit 176.8(4) pm entsprechenden Abständen in $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}-\text{C}(\text{Me})(\text{PMe}_3)\text{SMe}][\text{BF}_4]$ [14] (P–C 177.1 pm), $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)][\text{BF}_4]$ [28] (P–C 179 pm), $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}-\text{As}(\text{Me}_2)-\text{C}(\text{Tol})=\text{C}(\text{PMe}_3)-\text{O}][\text{I}]$ [29] (P–C 181.9 pm) und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}-\text{C}(\text{SMe})(\text{P}^n\text{Bu}_3)\text{CH}_2$ [30] (P–C 178.2 pm). Der Cyclopentadienylring schließlich liegt nicht zentrosymmetrisch über dem Zentralmetall, sondern wird vom Metallacyclopropan-Kohlenstoffatom weg zum Trimethylphosphinliganden hin gekippt. Dieses Phänomen tritt in vielen Carbonyl- und Cyclopentadienyl-substituierten Komplexen infolge eines *trans*-Effekts des Carbonylliganden auf [31–34].

3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter (CuO-Katalysator

Tabelle 4

Kristalldaten zur Strukturbestimmung von **3a**^a

Summenformel	C ₂₆ H ₃₆ F ₆ O ₄ P ₄ W
Molmasse	786.28 g mol ⁻¹
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 8.812(1) Å <i>b</i> = 15.837(2) Å <i>c</i> = 10.987(1) Å $\beta = 96.63(3)^\circ$
Zellvolumen	1533.2(3) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2
Berechnete Dichte	1.703 g cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	4.031 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	776
Kristallgröße	0.1 × 0.2 × 0.5 mm
Gemessener θ -Bereich	2.26 bis 27.98°
Indexbereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	7403
Unabhängige Reflexe	7403 (Friedel-Paare)
Beobachtete Reflexe	3582 mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2
Parameter	350
Goodness-of-Fit an F^2	1.051
Endgültige <i>R</i> -Werte [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	<i>R</i> 1 = 0.0226, <i>wR</i> 2 = 0.0588
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0242, <i>wR</i> 2 = 0.0597
Absolutstrukturparameter	–0.008(5)
Restelektronendichte $\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$	0.484, –0.564 e Å ⁻³
verwendete Programme	CADSHL [35] SHELXS-86 [36,37] SHELXL-93 [38] SHELXTL-PLUS [39] DIFABS [40]

^a Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58645, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 3

³¹P–{¹H}-NMR-Spektren von **2a**, **2c** (CD₃NO₂), **2b** (CD₃CN) sowie **2d**, **3a**, **5** (CD₂Cl₂). (Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern.)

	C–P(CH ₃) ₃	W–P(CH ₃) ₃	PR ₂	PF ₆
2a	–	–38.4 (d, 25.4 ^a) (252.9 ^c)	–57.4 (d, 25.4 ^a) (170.9 ^c)	–144.3 (h, 707.8 ^d)
2b	–	–40.1 (d, 24.0 ^a) (257.1 ^c)	–56.2 (d, 24.0 ^a) (159.7 ^c)	–144.1 (h, 707.8 ^d)
2c	–	–37.1 (d, 24.2 ^a) (257.4 ^c)	–53.2 (d, 24.2 ^a) (159.0 ^c)	–143.3 (h, 707.8 ^d)
2d	–	35.7 (d, 30.0 ^a) (251.6 ^c)	–56.0 (d, 30.0 ^a) (164.0 ^c)	–143.3 (h, 707.8 ^d)
3a	37.3 (dd, 14.4 ^a , 2.8 ^b)	–26.1 (dd, 65.2 ^a , 2.8 ^b) (278.3 ^c)	–1.6 (dd, 65.2 ^a , 14.4 ^b) (170.9 ^c)	–144.0 (h, 710.7 ^d)
3d	31.7 (dd, 12.4 ^a , 2.8 ^b)	11.8 (dd, 61.0 ^a , 2.8 ^b)	–28.8 (61.0 ^a , 12.4 ^a)	–144.0 (h, 710.7 ^d)
5	–	–	–124.1 (s) (135.5)	–

^a $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$;

^b $^3J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$;

^c $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$;

^d $^1J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$

der Fa. BASF, Molekularsieb) Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden sorgfältig getrocknet und anschließend unter Stickstoff über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Infrarotspektren: Perkin-Elmer FTIR 1600 mit CaF₂-Küvetten. NMR-Spektren: FT-NMR-Spektrometer JEOL JNM-GX 270 [¹H-NMR (270 MHz, Chemische Verschiebungen relativ CD₂H₂CN = 1.93 ppm, CD₂HNO₂ = 4.33 ppm, CDHCl₂ = 5.32), ¹³C-NMR (67.94 MHz, Chemische Verschiebungen relativ CD₃CN = 1.3 ppm und 118.2 ppm, CD₃NO₂ = 62.8 ppm, CD₂Cl₂ = 53.8 ppm) und ³¹P-NMR (109.37 MHz, relat. 85% H₃PO_{4(extern)} = 0 ppm)]. Massenspektren: Finnigan MAT90, Kristallstrukturanalyse: Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius). Die elementaranalytischen Bestimmungen erfolgten im mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München.

3.1. [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-2,2-diphenyl-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phospha-4-thia-bicyclo[1.1.0]butan]tetrafluoroborat / hexafluorophosphat **2a**

Zu einer Lösung von 0.37 g (0.52 mmol) **1a** in 10 ml Dichlormethan gibt man bei -78°C 0.102 g (0.52 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfoniumtetrafluoroborat in 50 ml Dichlormethan. Während der Erwärmung auf Raumtemperatur schlägt die Farbe der Lösung nach Gelb um. Nach 24 h Rühren filtriert man den entstandenen gelben Niederschlag ab, wäscht mit Dichlormethan und fällt das Produkt aus Acetonitril/Dichlormethan/Ether/Pentan um. Trocknen am Hochvakuum liefert **2a** als hellgelbes Pulver. Ausbeute: 0.41 g (93%). IR(CH_3CN): $\nu_{(\text{CO})}$ 2032 vs cm^{-1} . MS: (FAB, Nitrobenzylalkohol): $m/z = 597 [\text{K}-\text{CH}_3]^+$, 537

Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für **3a**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
W	7715(1)	10001(1)	7858(1)	45(1)
P(1)	8925(1)	11346(1)	7920(1)	42(1)
P(2)	9425(1)	9599(1)	6231(1)	60(1)
P(3)	9010(1)	10733(1)	10642(1)	54(1)
C(1)	8035(4)	11071(2)	9316(3)	47(1)
C(2)	9013(5)	9241(3)	8682(4)	53(1)
O(2)	9730(4)	8681(2)	9154(3)	69(1)
C(3)	6672(5)	11614(3)	9684(4)	61(1)
C(11)	10837(4)	11792(2)	8000(3)	47(1)
C(12)	11445(5)	12151(3)	9042(4)	59(1)
C(13)	12816(5)	12573(3)	9019(5)	66(1)
C(14)	13591(5)	12647(3)	7944(5)	66(1)
C(15)	12989(5)	12316(3)	6899(4)	65(1)
C(16)	11637(5)	11880(3)	6924(4)	56(1)
C(21)	7991(4)	12265(2)	7258(3)	48(1)
C(22)	7231(4)	12197(3)	6143(3)	53(1)
C(23)	6607(5)	12888(3)	5603(4)	60(1)
C(24)	6665(5)	13668(3)	6156(5)	64(1)
C(25)	7409(5)	13143(3)	7262(5)	65(1)
C(26)	8100(5)	13056(3)	7803(4)	60(1)
C(31)	9354(7)	10200(5)	4801(4)	88(2)
C(32)	11430(5)	9617(4)	6605(5)	72(1)
C(33)	9213(9)	8528(4)	5685(7)	104(2)
C(41)	10900(5)	10341(3)	10400(4)	68(1)
C(42)	9143(7)	11555(3)	11773(4)	70(1)
C(43)	7968(6)	9516(4)	11384(4)	76(1)
C(51)	5580(6)	9248(5)	8410(7)	96(2)
C(52)	5111(5)	10104(6)	8318(6)	8(2)
C(53)	5241(5)	10342(4)	7139(8)	90(2)
C(54)	5829(7)	9704(5)	6476(6)	86(2)
C(55)	6002(7)	8996(4)	7241(9)	100(2)
P(4)	5981(1)	6310(1)	6931(1)	62(1)
F(1)	7445(5)	5181(3)	6668(5)	114(1)
F(2)	5671(6)	5653(3)	7988(5)	133(2)
F(3)	4564(6)	6842(4)	7313(6)	140(2)
F(4)	6348(7)	6992(3)	5970(4)	121(2)
F(5)	5054(9)	5806(5)	6028(7)	194(3)
F(6)	6959(9)	6840(4)	7901(5)	148(2)

Tabelle 6

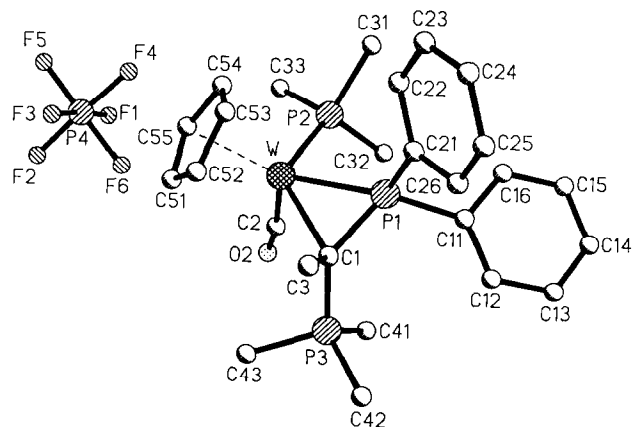
Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Winkel [$^\circ$] für **3a**

W–C(2)	188.7(4)	W–C(1)	234.7(4)
W–P(1)	238.2(1)	W–P(2)	243.4(1)
W–C(51)	231.4(5)	W–C(52)	236.0(4)
W–C(53)	237.4(5)	W–C(54)	228.9(5)
W–C(55)	229.2(5)	P(1)–C(1)	178.3(3)
P(3)–C(1)	176.8(4)	P(1)–C(11)	182.9(4)
P(1)–C(21)	182.2(4)	P(2)–C(31)	183.7(6)
P(2)–C(32)	181.0(5)	P(2)–C(33)	180.9(6)
P(3)–C(41)	179.9(5)	P(3)–C(42)	180.3(5)
P(3)–C(43)	178.7(5)	C(1)–C(3)	153.4(5)
C(2)–O(2)	120.3(5)		
C(2)–W–C(1)	93.7(2)	P(1)–W–P(2)	88.54(4)
C(1)–W–P(1)	44.3(1)	C(1)–W–P(2)	128.2(1)
C(2)–W–P(1)	106.7(1)	C(2)–W–P(2)	79.0(1)
C(1)–P(1)–W	66.8(1)	O(2)–C(2)–W	172.2(4)
C(1)–P(1)–C(21)	109.7(2)	C(1)–P(1)–C(11)	117.8(2)
C(1)–P(3)–C(41)	115.2(2)	C(1)–P(3)–C(42)	112.1(2)
C(1)–P(3)–C(43)	110.3(2)	C(3)–C(1)–P(1)	116.2(3)
C(3)–C(1)–P(3)	109.2(3)	C(3)–C(1)–W	119.7(3)
C(11)–P(1)–W	139.4(1)	C(21)–P(1)–W	120.2(1)
C(21)–P(1)–C(11)	97.0(2)	C(31)–P(2)–W	118.5(2)
C(32)–P(2)–C(31)	102.2(3)	C(32)–P(2)–W	116.1(2)
C(33)–P(2)–C(31)	101.5(3)	C(33)–P(2)–C(32)	100.8(3)
C(33)–P(2)–W	115.2(2)	C(41)–P(3)–C(42)	107.3(3)
C(43)–P(3)–C(41)	107.3(3)	C(43)–P(3)–C(42)	103.8(3)
P(1)–C(1)–W	68.9(1)	P(3)–C(1)–W	113.5(2)
P(3)–C(1)–P(1)	124.6(2)		

$[\text{K}-\text{P}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}]^+$. Anal. Gef.: C, 34.42; H, 3.95; W, 21.27. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{OBF}_{10}\text{P}_3\text{SW}$ (844.1) ber.: C, 34.15; H, 3.58; W, 21.78%.

3.2. [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-2,2,3-triphenyl-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phospha-4-thia-bicyclo[1.1.0]butan]tetrafluoroborat / hexafluorophosphat **2b**

Wie bei **2a** beschrieben setzt man 0.37 g (0.50 mmol) **1b** in 6 ml Dichlormethan mit 0.094 g (0.50 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat in 50

Abb. 1. Kristallstruktur von **3a**

ml Dichlormethan um. Analoge Aufarbeitung ergibt **2b** als gelbes, kristallines Pulver. Ausbeute: 0.41 g (94%). IR(CH₃CN): $\nu_{(\text{CO})}$ 2033vs cm⁻¹. MS: (FAB, Nitrobenzylalkohol): m/z = 819 [K + PF₆]⁺, 761 [K + BF₄]⁺, 659 [K-CH₃]⁺, 629 [K-SCH₃ + H]⁺. Anal. Gef.: C, 38.52; H, 3.67; W, 20.54. C₂₉H₃₂OBF₁₀P₃SW (906.2) ber.: C, 38.44; H, 3.56; W, 20.29%.

3.3. [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-2,2-diphenyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phospha-4-thia-bicyclo[1.1.0]butan]-tetrafluoroborat / hexafluorophosphat **2c**

Wie bei **2a** beschrieben werden 0.42 g (0.52 mmol) **1c** in 5 ml Dichlormethan mit 0.10 g (0.52 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat in 80 ml Dichlormethan umgesetzt. Entsprechende Aufarbeitung ergibt **2c** als gelbes Pulver. Ausb.: 0.45 g (94.5%). IR(CH₃CN): $\nu_{(\text{CO})}$ 2032vs cm⁻¹. MS: (FD, CH₃CN): m/z = 673 [K-CH₃]⁺. Anal. Gef.: C, 39.15; H, 3.81. C₃₀H₃₄OBF₁₀P₃SW (920.2) ber.: C, 39.15; H, 3.72%.

3.4. [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,2,4-trimethyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phospha-4-thia-bicyclo[1.1.0]butan]-tetrafluoroborat / hexafluorophosphat **2d**

Eine Lösung von 0.25 g (0.37 mmol) **1d** in 5 ml Dichlormethan wird bei -78°C wie für **2a** beschrieben mit 0.073 g (0.37 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat in 80 ml Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Nach 24 h wird aufgearbeitet und man isoliert **2d** als gelbes Pulver. Ausbeute: 0.28 g (96%). IR(CH₃CN): $\nu_{(\text{CO})}$ 2026vs cm⁻¹. MS: (FAB, Nitrobenzylalkohol): m/z = 551 [K-CH₃-H]⁺, 517 [K-SCH₃]⁺, 503 [K-P(CH₃)₂]⁺, 475 [K-P(CH₃)₂-CO]⁺. Anal. Gef.: C, 30.37; H, 3.84. C₂₀H₃₀OBF₁₀P₃SW (796.1) ber.: C, 30.17; H, 3.79%.

3.5. [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-3-methyl-2,2-diphenyl-1-trimethylphosphin-3-trimethylphosphoranylidene-1-wolframa-2-phospha-cyclopropan]-hexafluorophosphat **3a**

0.13 g (0.18 mmol) **1a** werden bei -40°C in 7 ml Dichlormethan mit einem Überschuß (1 ml) Trimethylphosphin versetzt. Der Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur gebracht und das Produkt nach 10 h aus Dichlormethan/Pentan gefällt. Das Rohprodukt wird 3 mal aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Zur Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhält man durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **3a** (in Dichlormethan). Hellgelbe Kristalle, Ausbeute: 0.13 g (91%). IR(CH₂Cl₂): $\nu_{(\text{CO})}$

1794vs cm⁻¹. MS: (FAB, Nitrobenzylalkohol): m/z = 641 [K]⁺, 565 [K-P(CH₃)₃]⁺, 537 [K-P(CH₃)₃-CO]⁺. Anal. Gef.: C, 39.56; H, 5.04; W, 22.51. C₂₆H₃₆O₆P₄W (786.3) ber.: C, 39.72; H, 4.72; W, 23.38%.

3.6. [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,2-dimethyl-3-tolyl-1-trimethylphosphin-3-trimethylphosphoranylidene-1-wolframa-2-phospha-cyclopropan]-hexafluorophosphat **3d**

Entsprechend **3a** werden 0.30 g (0.45 mmol) η^2 -Phosphinocarbenkomplex **2d** mit Trimethylphosphin umgesetzt und nach 8 h aufgearbeitet. Man erhält **3d** als hellgelbes Pulver, Ausbeute: 0.29 g (88%). IR(CH₂Cl₂): $\nu_{(\text{CO})}$ 1790vs cm⁻¹, MS: (FAB, Nitrobenzylalkohol): m/z = 593 [K]⁺, 517 [K-P(CH₃)₃]⁺. C₂₂H₂₆O₆P₄W (739.3).

3.7. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -diphenylphosphinovinyl)-wolfram **5**

Eine Lösung von 0.24 g (0.29 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(diphenylphosphino)methylcarben]wolfram-tetraphenylborat (**4a**) in 10 ml Dichlormethan wird bei -40°C portionsweise mit 0.5 ml (4.94 mmol) Triethylamin versetzt und unter stetem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 4 Std werden das Lösungsmittel sowie überschüssiges Amin am Hochvakuum entfernt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Diethylether erhält man **5** als orangefarbenes Kristallpulver. Ausbeute: 0.088 g (59%). IR(CH₂Cl₂): $\nu_{(\text{CO})}$ 1942vs, 1861vs cm⁻¹. MS: (CI): m/z = 516 [M]⁺. Anal. Gef.: C, 50.46; H, 3.94; W, 35.20. C₂₁H₁₇O₂PW (516.2) (Analyse berechnet als C₂₁H₁₇O₂PW · 0.5 NEt₃) ber.: C, 50.49; H, 4.19; W, 33.03%.

Dank

Wir danken Frau R. Dumitrescu für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen sowie dem Freistaat Bayern, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Hewlett-Packard für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 3 (1964) 580.
- [2] E.O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 1.
- [3] K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

- [4] R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **12** (1979) 98.
- [5] R.R. Schrock, *Science*, **219** (1983) 13.
- [6] U. Schubert (Hrsg.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1989.
- [7] M. Wolfgruber und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, **349** (1988) C4.
- [8] N.M. Kostic und R.F. Fenske; *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4677.
- [9] R.F. Fenske in *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure and Theory*, Texas A & M University Press, College Station, 1983, p. 305.
- [10] P. Hofmann in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 113.
- [11] G.R. Clark, S.V. Hoskins, T.C. Jones und W.R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 719.
- [12] C.P. Casey, P.C. Vosejka und F.R. Askham, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 3713.
- [13] F.R. Kreißl und C.M. Stegmair, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 2747.
- [14] W. Schütt, E. Herdtweck, F. Hahn und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, **443** (1993) C33.
- [15] W. Schütt, N. Ullrich und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, **408** (1991) C5.
- [16] N. Ullrich, C.M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *Z. Naturforsch.*, **45B** (1990) 921.
- [17] J. Ostermeier, W. Schütt, C.M. Stegmair, N. Ullrich und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, **464** (1993) 77.
- [18] F.R. Kreißl, W. Schütt, C.M. Stegmair, N. Ullrich, H. Keller, J. Ostermeier und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 1609.
- [19] F.R. Kreißl und H. Keller, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 924; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **25** (1986) 904.
- [20] J. Ostermeier und F.R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] F.R. Kreißl und N. Ullrich, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 1487.
- [22] C.E. Griffin und M. Gordon, *J. Organomet. Chem.*, **3** (1965) 414.
- [23] H. Dreeskamp, H. Elser und C. Schumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **70** (1966) 751.
- [24] H. Schmidbaur und E. Blaschke, *Z. Naturforsch.*, **B35** (1980) 584.
- [25] P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, **81** (1981) 229.
- [26] S. Bresandola, B. Longato und F. Morandini, *J. Organomet. Chem.*, **128** (1977) C5.
- [27] V.A. Semion und Y.T. Strockkov, *Zh. Strukt. Khim.*, **9** (1968) 1046.
- [28] F.R. Kreißl, P. Friedrich, T.L. Lindner und G. Huttner, *Angew. Chem.* **98** (1977) 325; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **16** (1977) 314.
- [29] B.M. Handwerker, K.E. Garrett, K.L. Nagle und G.L. Geoffroy, *Organometallics*, **9** (1990) 1562.
- [30] N. Ullrich, *Dissertation*, Technische Universität München, 1991.
- [31] P. Kubacek, R. Hoffmann und Z. Havlas, *Organometallics*, **1** (1982) 180.
- [32] D. Kwon und M.D. Curtis, *Organometallics*, **9** (1990) 1.
- [33] W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, **6** (1987) 1165.
- [34] J.W. Chinn jr. und M.B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 4930.
- [35] J. Kopf und H.-Chr. Rübcke, *Programm CADSHEL*, Version 3.1, Universität Hamburg, Germany, 1993.
- [36] G.M. Sheldrick, *Program SHELXS-86*, Universität Göttingen, Germany.
- [37] G.M. Sheldrick in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Hrsg.), *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, 1985, S. 175–189.
- [38] G.M. Sheldrick, *Programm SHELXL-93*, Universität Göttingen, Germany.
- [39] *Programmpaket SHELXTL-PLUS*, Release 4.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI 553719, USA, 1990.
- [40] (a) N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst.*, **A39** (1983) 158; (b) N. Walker, *Program DIFABS*, Version 9.0, BASF AG, 1993.