

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE PHOSPHANE, ARSANE UND STIBANE

XLVIII*. BORIN-KOMPLEXE DER METALLO-PHOSPHANE

$\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{M}-\text{PPh}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{Me}_3\text{P}$)**

ROMAN MAISCH, ELLEN OTT, WOLFGANG BUCHNER, WOLFGANG MALISCH*,
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
D-8700 Würzburg (Bundesrepublik Deutschland)*

IAN J. COLQUHOUN und WILLIAM McFARLANE

*Department of Chemistry, City of London Polytechnic, Jewry Street,
London EC3 N2EY (Great Britain)*

(Eingegangen den 22. Januar 1985)

Summary

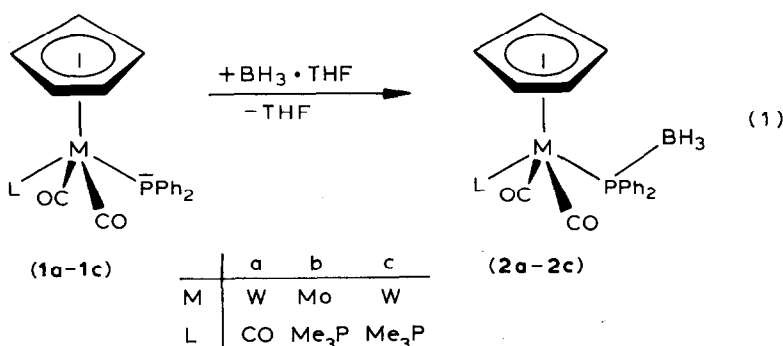
The reaction of the metallophosphanes $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{M}-\text{PPh}_2$ (1a–1c) ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{Me}_3\text{P}$) with $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{THF}$ yields the thermally stable borane adducts $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{M}-\text{PPh}_2-\text{BH}_3$ (2a–2c), while with $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ the complex salts $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{M}-\text{PPh}_2\text{H}]\text{BF}_4$ (3a–3c) are obtained. The novel compounds are fully characterized by NMR spectroscopy.

Die Metallo-diphenylphosphane $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{M}-\text{PPh}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{CO}; \text{Me}_3\text{P}$) 1a–1c zeichnen sich laut Reaktivitätsstudien durch eine ausgeprägte Lewisbasizität und starkes Reduktionsvermögen aus, deren Ursache in der hohen Elektronendonorkraft des σ -gebundenen Organometallfragments zu suchen ist [2]. Diese Eigenschaften bestimmen, wie jetzt gefunden, auch das Reaktionsverhalten dieser "speziellen" Phosphane gegenüber den Lewis-säuren BH_3 und BF_3 , die bei den nachfolgend vorgestellten Reaktionen in Form von Ether-Addukten zum Einsatz gelangten.

Umsetzung der Metallo-phosphane 1a–1c mit Tetrahydrofuran-Boran in Benzol führt unter Übernahme der BH_3 -Einheit durch den trivalenten Phosphor zur glatten Bildung der Metallophosphan-borane 2a–2c. Gleichung 1

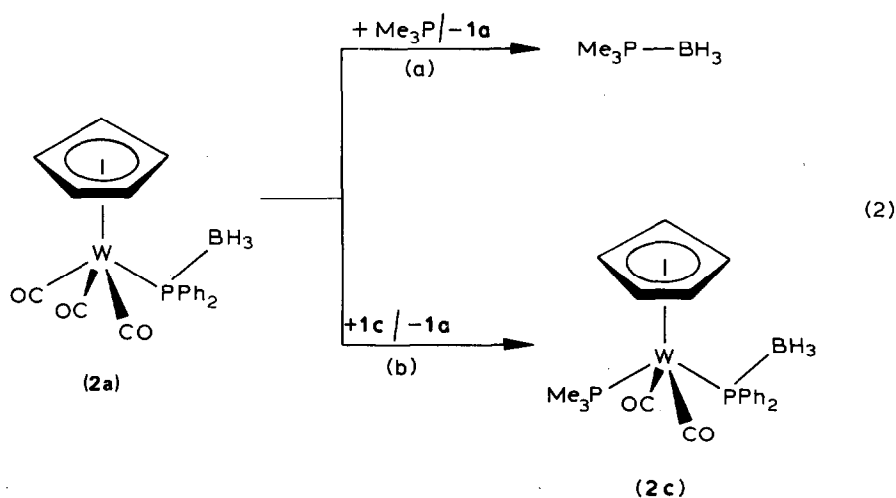
*XLVII. Mitteilung vgl. Ref. 1.

**Diese Ergebnisse sind Teil der Dissertation R. Maisch (Universität Würzburg, 1984) und der Staatsexamensarbeit E. Ott (Universität Würzburg, 1982).



entspricht damit in Ablauf und Produktbildung der analogen Reaktion von Metallo-arsanen [3] und Triorganophosphanen [4,5]. 2a–2c stellen gelbrange (2a) bzw. hellgelbe (2b, 2c), kristalline Feststoffe dar, die gute Löslichkeit in CH₃CN, CH₃NO₂ und CH₂Cl₂ zeigen. Im Vergleich zu den Metallophosphanen 1a–1c fällt die geringe Sauerstoffempfindlichkeit sowie die hohe thermische Stabilität auf [2]. So überstehen die Boran-Addukte mehrstündiges Lagern an Luft und Erhitzen in CH₃CN auf 50°C unverändert.

Behandeln von 2a mit Me₃P bzw. 1c führt zu Abstraktion des BH₃-Teilchens unter Bildung des Metallo-phosphans 1a und des Addukts Me₃P–BH₃ (Gl. 2a) bzw. 2c (Gl. 2b). 2c entsteht ausserdem in geringer Menge aus 2a durch CO-Substitution mit Me₃P.



Berücksichtigt man zusätzlich, dass das BH₃-Addukt 2c gegenüber Me₃P inert ist, so ergibt sich für die hier betrachteten Phosphane die folgende Zunahme ihrer Koordinationsfähigkeit gegenüber BH₃: 1a < Me₃P < 1c.

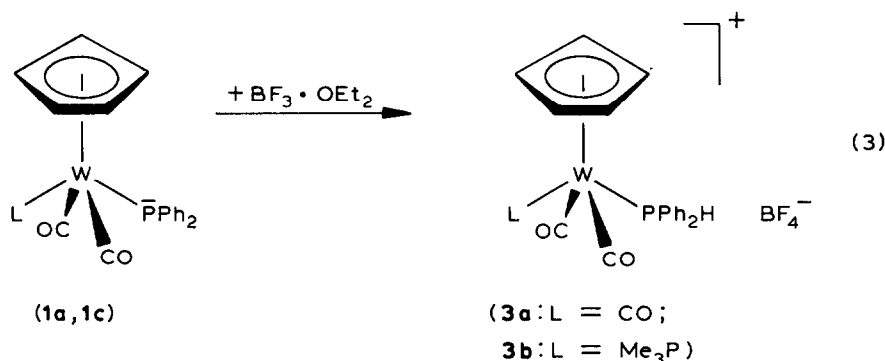
Die Konstitution der Borin-Addukte 2a–2c wird vor allem durch die ¹¹B- und ³¹P-NMR-Daten sichergestellt. Die ³¹P-NMR-Resonanz von 2a–2c erscheint gegenüber der zugrundeliegenden Phosphane 1a–1c um 36–41 ppm zu tieferem Feld verschoben, was mit den Verhältnissen bei metallfreien Phosphanen übereinstimmt [6]. Die Kopplungskonstante ¹J(WP) (PPh₂) ist mit

125 Hz (2a) und 155 Hz (2c) gegenüber der von 1a (55 Hz), 1c (60 Hz) deutlich vergrößert, wodurch eine Erhöhung der *s*-Elektronendichte in der Wolfram-Phosphido-Bindung angezeigt ist. Sie erklärt sich als Folge einer Umhybridisierung des Phosphido-Phosphors von sp^3/p^3 nach sp^3 bei der BH_3 -Addition. $^1J(WP)$ (Me_3P) zeigt normale Werte.

Durch ^{31}P - $\{^1H$ -, ^{183}W \}-NMR-Experimente bei $-90^\circ C$ konnte für 2a $\delta(^{183}W)$ zu +39 ppm ermittelt werden, was einem Wert von +100 ppm bei $+25^\circ C$ entspricht. Für Verbindungen des Typs $Cp(CO)_3W-PPh_2(X)$ nimmt somit die Abschirmung des ^{183}W -Kerns in der Reihenfolge $X = Se$ (308 ppm), S (203 ppm), Me (156 ppm), BH_3 (100 ppm), freies Elektronenpaar (-10 ppm) sukzessive zu [7].

Das ^{11}B -NMR-Dublettsignal von 2a–2c findet sich unabhängig von der Metallo-phosphankomponente bei -28 ppm, deren bei Me_3P -Substitution anwachsendes Elektronendonormvermögen eine Zunahme von $^1J(PB)$ von 37 Hz (2a) auf 48 Hz (2b) bzw. 46 Hz (2c) verursacht.

Bei der Reaktion der Metallo-phosphane 1a,1c mit Bortrifluorid-Etherat in Benzol bzw. Toluol werden anstelle der ursprünglich erwarteten, zu 2a,2c analogen BF_3 -Addukte, die komplexen Salze 3a,3b erhalten, deren Kation Diphenylphosphan als Ligand aufweist.



3a,3b dürften aus einer Redoxreaktion zwischen dem BF_3 -Etherat und 1a,1c hervorgehen [8,9], deren Produkt, vermutlich das Radikalkation $[Cp(CO)_2(L)WPPH_2]^{\cdot+}$, sich unter Abstraktion von Solvenswasserstoff zum diamagnetischen Kation von 3a,3b stabilisiert.

In z. Zt. laufenden Untersuchungen wird geklärt, inwieweit sich das Reaktionsprinzip von Gl. 3 auch zur Gewinnung von komplexen Salzen mit R_2AsH - und R_2SbH -Liganden ausnutzen lässt.

Experimenteller Teil

1. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]diphenylphosphan-boran (2a). Eine Lösung von 511 mg (0.89 mmol) $Cp(CO)_3W-PPh_2$ (1a) in 30 ml Benzol wird mit 1.2 ml [103 mg (1.2 mmol)] einer 1 M $BH_3 \cdot THF$ -Lösung versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung bis auf 5 ml eingengt, 2a durch Zugabe von 15 ml Pentan gefällt, abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 400 mg (75%). Blassgelbes Kristallpulver. Schmp. $168^\circ C$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 7.52–7.42 (m, 10H, C_6H_5), 5.89 (d, $^3J(\text{HCWP})$ 1.3 Hz, 5H, C_5H_5), 1.55^a* (d, $^2J(\text{HBP})$ 11.0 Hz, 3H, BH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, -90°C): δ 26.1 (s, $^1J(\text{WP})$ 125 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{183}\text{W}\}$ -NMR (CD_3NO_2): δ (^{183}W) 39.0. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2): δ -27.3 (d, $^1J(\text{PB})$ 37 Hz). IR (cm^{-1}) (CH_3CN): $\nu(\text{CO})$ 2028(s), 1937(vs, br), (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2022(s), 1955(vs), 1925(vs), $\nu(\text{BH}_3)$ 2373(s, br), $\delta(\text{BH}_3)$ 1087(w), 1067(s), $\omega(\text{BH}_3)$ 840(w). Gef.: C, 44.72; H, 4.20; MS (bez. auf ^{11}B , ^{184}W): 518 [$M - \text{BH}_3$]⁺. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BO}_3\text{PW}$ (531.99) ber.: C, 45.14; H, 3.41%.

2. [Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdänio]diphenylphosphan-boran (2b). Analog (1) aus 635 mg (0.91 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2 - (\text{Me}_3\text{P})\text{Mo}-\text{PPh}_2$ (1b) und 1.1 ml (95 mg, 1.2 mmol) einer 1M BH_3 THF-Lösung in 30 ml Benzol nach 30 min Rühren. Ausb. 400 mg (81%). Blassgelbes Kristallpulver. Schmp. 180°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ 7.54–7.42 (m, 10H, C_6H_5), 5.34 (t, $^3J(\text{HCoMP})$ 1.3 Hz, 5H, C_5H_5), 1.71 (d, $^2J(\text{HCP})$ 11.2 Hz, 9H, CH_3P), 1.29^a (d, $^2J(\text{HBP})$ 11.0 Hz, 3H, BH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2): δ 10.2 (d, $^2J(\text{PMoP})$ 10 Hz, PPh_2), 20.2 (d, PMe_3). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2): δ -28.2 (d, $^1J(\text{PB})$ 48 Hz). IR (cm^{-1}) (CH_3CN): $\nu(\text{CO})$ 1950(s), 1867(vs, br), (KBr): $\nu(\text{BH}_3)$ 2343(s, br), $\delta(\text{BH}_3)$ 1087(w), 1060(s), $\omega(\text{BH}_3)$ 815(w). Gef.: C, 53.49; H, 5.06. MS (bez. auf ^{11}B , ^{98}Mo): 478 [$M - \text{BH}_3$]⁺. $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{BO}_2\text{P}_2\text{Mo}$ (492.15) ber.: C, 53.69; H, 5.53%.

3. [Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]diphenylphosphan-boran (2c). Analog zu (1) aus 414 mg (0.73 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{PPh}_2$ (1c) und 1.0 ml (86 mg 1.0mmol) einer 1 M BH_3 /THF-Lösung. Ausb. 410 mg (97%). Gelbes Kristallpulver. Schmp. 180°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ 7.56–7.42 (m, 10H, C_6H_5), 5.47 (t, $^3J(\text{HCWP})$ 1.3 Hz, 5H, C_5H_5), 1.82 (d, $^2J(\text{HCP})$ 11.4 Hz, 9H, CH_3P), 1.45^a (d, $^2J(\text{HBP})$ 11.0 Hz, 3H, BH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2): δ -19.8 (d, $^2J(\text{PWP})$ 12 Hz, PPh_2 , $^1J(\text{PW})$ 155 Hz), -13.2 (d, $^1J(\text{WP})$ 207 Hz, PMe_3). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2): δ -28.6 (d, $^1J(\text{PB})$ 46 Hz). IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1941(s), 1838(sh), 1857(vs, br), 1850(sh), (KBr): $\nu(\text{BH}_3)$ 1247 (s, br), $\delta(\text{BH}_3)$ 1080(w), 1062(s), $\omega(\text{BH}_3)$ 820(w). Gef.: C, 45.13; H, 5.09. MS (bez. auf ^{11}B , ^{184}W): 566 [$M - \text{BH}_3$]⁺. $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{BO}_2\text{P}_2\text{W}$ (580.06); ber.: C, 45.55; H, 4.69%.

4. Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diphenylphosphan)wolfram(II)-tetrafluoroborat (3a). Zu einer benzolischen Lösung von 460 mg (0.89 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{PPh}_2$ (1a) werden bei Raumtemperatur 126 mg (0.89 mmol) BF_3 -Etherat, gelöst in 10 ml Benzol, getropft, wobei Farbumschlag von orange-rot nach tiefrot eintritt, während 3a ausfällt. Nach 3 h Rühren wird 3a abgetrennt, mehrmals mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 410 mg (79%). Gelboranges Pulver. Schmp. 86°C (Zers.). Molare Leitfähigkeit ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) in Acetonitril (25°C): 186 (c $8.1 \times 10^4 \text{ mol l}^{-1}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 7.70 (d, $^1J(\text{PH})$ 415 Hz, 1H, PH), 7.66–7.55 (m, 10H, C_6H_5), 5.93 (d, $^3J(\text{PWCH})$ 1.0 Hz, 5H, C_5H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2): δ -22.3 (s, $^1J(\text{WP})$ 182 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{183}\text{W}\}$ -NMR (CD_3NO_2 , 35°C): δ (^{183}W) 107. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3NO_2): δ -2.1(s). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ -151.3(s). IR (CH_3CN): $\nu(\text{PH})$ 2315(w), $\nu(\text{CO})$ 2055(s), 1982(vs), 1958(vs), $\nu(\text{BF})$

*Die mit a markierten Werte sind den $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Spektren entnommen.

1058(s, br) cm^{-1} . Gef.: C, 39.63; H, 2.66. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_2\text{PW}$ (605.64) ber.: C, 39.64; H, 2.66%.

5. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)(diphenylphosphan)wolfram(II)-tetrafluoroborat (3b). Analog (4) aus 263 mg (0.46 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{PPh}_2$ (1c) und 65 mg (0.46 mmol) BF_3 -Etherat in 30 ml Toluol. Ausb. 252 mg (86%). Hellgelbes Pulver. Schmp. 65°C (Zers.). Molare Leitfähigkeit ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) in Acetonitril (25°C): 201 (c $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$).

Literatur

- 1 E. Gross, C. Burschka und W. Malisch, Chem. Ber., im Druck.
- 2 W. Malisch, R. Maisch, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, J. Organomet. Chem., 220 (1981) C1.
- 3 R. Janta, R. Maisch, W. Malisch und E. Schmid, Chem. Ber., 116 (1983) 3951.
- 4 R. Götz und H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 30 (1975) 343.
- 5 H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem., 200 (1980) 287.
- 6 B. Rapp und J.E. Drake, Inorg. Chem., 12 (1973) 2868.
- 7 H.C.E. McFarlane, W. McFarlane und D.S. Rycroft, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1976) 1616.
- 8 M.P. Johnson und D.F. Shriver, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 301.
- 9 J.C. Kotz und D.G. Pedrotty, J. Organomet. Chem., 22 (1970) 425.