

Die Ergebnisse zeigen, daß die Cyclisierung **B** → **C** (Schema 1) durch den „ β -Effekt“^[8] des Siliciums und durch zwei geminale Methylgruppen in β -Stellung wesentlich erleichtert wird. Damit kann die Reaktion als eine Ergänzung zu der Pd-assistierten Cycloaddition von 2-[*(Trimethylsilyl)methylallylacetaten* und elektronenarmen Olefinen betrachtet werden, denn es lassen sich Bicyclooctane gemäß Schema 1 auch aus alkylsubstituierten Alkenen mit brauchbaren Ausbeuten synthetisieren.

Eingegangen am 2. Oktober,
ergänzte Fassung am 5. November 1985 [Z 1480]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1: 100841-62-1 / *trans*-2: 100841-63-2 / *trans*-3: 100841-64-3 / 4: 100841-65-4 / 5: 100841-66-5 / *trans*-6: 100841-67-6 / *trans*-7: 100841-68-0 / 8: 100841-69-8 / *trans*-9: 100841-70-1 / 10: 100841-71-2 / 11: 100841-72-3 / TiCl₄: 7550-45-0 / PhNHMe: 100-61-8 / CH₂=CBrCH₂SiMe₃: 81790-10-5 / Me₂C=CHCH₂CMe₂CHO: 13820-23-0 / CH₂=CHCH₂CMe₂CH₂Ac: 17123-68-1 / CH₂=CH(CH₂)₃Ac: 21889-88-3 / *o*-(Me₂C=CHCH₂)₂C₆H₄CHO: 100841-73-4.

- [1] Übersichten: M. Vandewalle, P. De Clercq, *Tetrahedron* **41** (1985) 1767; L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **119** (1984) 1; vgl. auch *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **31** (1983) 14, 262, 360, 638, 710; **32** (1984) 429.
- [2] a) P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2920; P. Binger, Q.-H. Lu, P. Wedemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 316; b) B. M. Trost, T. N. Nanninga, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1075; B. M. Trost, D. M. T. Chan, *ibid.* **105** (1983) 2315; B. M. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1; c) O. Campopiano, R. D. Little, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3721; D. J. Stone, R. D. Little, *ibid.* **107** (1985) 2495.
- [3] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 781.
- [4] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 734.
- [5] H. Klein, H. Mayr, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1027.
- [6] Die Verbindungen **1**, **5**, **8** und **10** wurden aus 1-Trimethylsilylmethylvinylmagnesiumbromid [9] und den entsprechenden Carbonylverbindungen hergestellt. Alle Verbindungen ergaben korrekte spektroskopische und analytische Daten.
- [7] Es handelt sich vermutlich um das *trans*-Isomer von **2**. ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 152.0$ (s), 106.68 (t), 52.55 (d), 51.64 (t), 48.71 (d), 48.28 (t), 42.28 (t), 40.54 (s), 32.12 (s), 30.31 (q), 29.35 (q), 7.66 (q), 17.27 (q).
- [8] E. Colvin: *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981.
- [9] N. Nishiyama, H. Yokoyama, S. Narimatsu, K. Itoh, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 1267; B. M. Trost, B. P. Coppola, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6879.
- [10] T. Saito, A. Hoh, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3519.

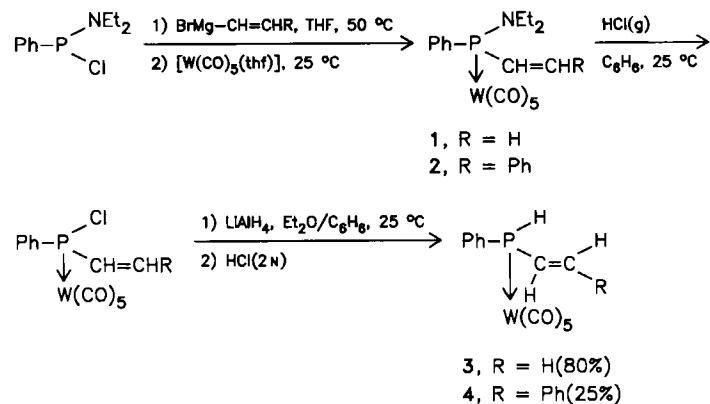
η^3 -1-Phosphaallyleisen-Komplexe mit zusätzlicher W(CO)₅-Koordination am Phosphor – der 1-Phosphaallylligand als 5e-Donor

Von François Mercier, Jean Fischer und François Mathey*

Heterosubstituierte η^3 -Allylübergangsmetall-Komplexe werden seit einiger Zeit intensiv bearbeitet. Eine vor zehn Jahren als η^3 -1-Silaallyleisen-Komplex synthetisierte Verbindung^[1] erwies sich später als Olefinkomplex^[2]. Kürzlich gelang allerdings die Darstellung von stabilen η^3 -1-Azaallylmolybdän^[3] sowie η^3 -1,3-Diphosphaallylcobalt-Komplexen^[4]. Wir berichten nun über einen 1-Phosphaallylliganden, der als 5e-Donor η^1 - und η^3 -koordiniert ist und zwei Metallzentren verbrückt.

[*] Dr. F. Mathey, Dr. F. Mercier
Laboratoire CNRS-SNPE
2-8 rue Henry Dunant, F-94320 Thiais (Frankreich)
Prof. J. Fischer
Laboratoire de Cristallochimie, Institut le Bel,
Université Louis Pasteur
F-67070 Strasbourg (Frankreich)

Nachdem wir demonstriert hatten, daß die Selbstkondensation von sekundären Vinylphosphanen durch W(CO)₅-Komplexbildung am Phosphor verhindert werden kann^[5], stellten wir die beiden sekundären Vinylphosphan-Komplexe **3** und **4** her (LiAlH₄ muß im Überschuß verwendet werden). Die relativ stabilen Verbindungen können säulenchromatographisch gereinigt werden (Silicagel, Hexan/Toluol); die Ausbeute bei **4** bezieht sich auf nicht gereinigtes **2**.



Die Umsetzung von **3** mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ (Cp = Cyclopentadienyl) in siedendem Xylo lieferte neben anderen Produkten den η^1,η^3 -1-Phosphaallyl-Komplex **5**, der NMR-, IR- und massenspektroskopisch charakterisiert wurde (Tabelle 1).

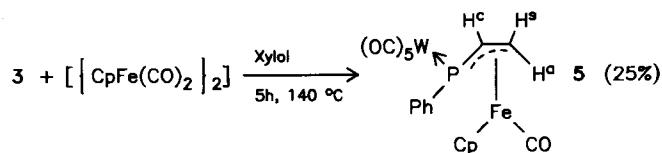


Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von 3-8.

3: ¹ H-NMR (CDCl ₃): $\delta = 5.50$ –6.80 (m, 3 H, Vinyl), 6.35 (dd, 1 H, PH, $^1J(\text{H},\text{P}) = 345$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.6$ Hz); ³¹ P-NMR (CDCl ₃ , H ₃ PO ₄ (85% ext.)): $\delta = -26.7$ ($^1J^{31}\text{P}, ^{183}\text{W} = 229.5$ Hz); Massenspektrum (EI, 70 eV, ¹⁸⁴ W): m/z 460 (M^+ , 24%), 318 (100); IR (Decalin): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2070$ (w), 1945 (vs) cm ⁻¹
4: ¹ H-NMR (CDCl ₃): $\delta = 6.47$ (dd, 1 H, PH, $^1J(\text{H},\text{P}) = 347$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.1$ Hz); 6.3–7.7 (m, 12 H, Ph + Vinyl); ³¹ P-NMR (CDCl ₃): $\delta = -28.2$ ($^1J^{31}\text{P}, ^{183}\text{W} = 229.5$ Hz); IR (Decalin): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2070$ (w), 1945 (vs) cm ⁻¹
5: Oranger Feststoff, Fp = 124°C (Zers.) (CH ₂ Cl ₂ , MeOH 10:90); ¹ H-NMR (CDCl ₃): $\delta = 1.72$ (m, 1 H, H ^a , $^3J(\text{H},\text{P}) = 7.6$ Hz, $^2J(\text{H},\text{H}) = 1.2$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 12.5$ Hz); 3.66 (m, 1 H, H ^b , $^3J(\text{H},\text{P}) = 24.4$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ Hz); 4.32 (m, 1 H, H ^c , $^2J(\text{H},\text{P}) \approx 29.8$ Hz); 4.86 (s, 5 H, C ₅ H ₅); 7.10 (m, 5 H, Ph); ¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂): $\delta = 47.84$ (d, CH ₂ , $^2J(\text{C},\text{P}) = 7.3$ Hz); 61.62 (d, CH, $^1J(\text{C},\text{P}) = 3.7$ Hz); 83.22 (s, C ₅ H ₅); 198.48 (d, W–CO <i>cis</i> , $^2J(\text{C},\text{P}) = 8.5$ Hz); 201.24 (d, W–CO <i>trans</i> , $^2J(\text{C},\text{P}) = 24.4$ Hz); 219.14 (d, Fe–CO, $^2J(\text{C},\text{P}) = 13.4$ Hz); ³¹ P-NMR (C ₆ D ₆): $\delta = -6.9$ ($^1J^{31}\text{P}, ^{183}\text{W} = 224.6$ Hz); Massenspektrum (EI): m/z 608 (M^+ , 12%), 438 (100); (CI, C ₄ H ₁₀): m/z 609 ($M^+ + 1$, 100%); IR (Decalin): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2060$ (w), 2055 (w), 1980 (s), 1970 (sh), 1940 (vs), 1930 (vs) cm ⁻¹
6: ¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂): $\delta = 4.77$ (d, 5 H, C ₅ H ₅ , $^3J(\text{H},\text{P}) = 1.2$ Hz); 6.91 (ABX, 1 H, Vinyl, $^3J(\text{H},\text{H}) = 16.8$ Hz); 7.12 (ABX, 1 H, Vinyl); ³¹ P-NMR (CDCl ₃): $\delta = -17.3$ ($^1J^{31}\text{P}, ^{183}\text{W} = 208$ Hz); IR (Decalin): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2060$ (w), 2020 (m), 1985 (m), 1938 (vs), 1925 (vs) cm ⁻¹
7: Fp = 148°C (Zers.) (Hexan, Cyclohexan 90:10); ¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂): $\delta = 3.39$ (m, 1 H, H ^a , $^3J(\text{H},\text{H}) = 12.2$ Hz, $^3J(\text{H},\text{P}) = 7.6$ Hz); 4.59 (s, 5 H, C ₅ H ₅); 5.10 (m, 1 H, H ^b , $^2J(\text{H},\text{P}) = 27$ Hz); ¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂): $\delta = 58.59$ (d, CHPh, $^2J(\text{C},\text{P}) = 3.7$ Hz); 69.41 (d, CHP, $^1J(\text{C},\text{P}) = 4.9$ Hz); 84.79 (s, C ₅ H ₅); 198.51 (d, W–CO <i>cis</i> , $^2J(\text{C},\text{P}) = 7.3$ Hz); 201.15 (d, W–CO <i>trans</i> , $^2J(\text{C},\text{P}) = 25.6$ Hz); 219.75 (d, Fe–CO, $^2J(\text{C},\text{P}) = 13.4$ Hz); ³¹ P-NMR (CDCl ₃): $\delta = -20.5$ ($^1J^{31}\text{P}, ^{183}\text{W} = 227$ Hz); Massenspektrum (EI, 70 eV, ¹⁸⁴ W): m/z 684 (M^+ , 4.7%), 656 (M–CO, 40), 516 (M–6CO, 99), 514 (100); IR (Decalin): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2063$ (w), 1982 (m), 1945 (vs), 1937 (vs), 1930 (s) cm ⁻¹
8: ¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂): $\delta = 3.45$ (m, 1 H, H ^a , $^3J(\text{H},\text{H}) = 12.4$ Hz, $^3J(\text{H},\text{P}) = 10.2$ Hz); 4.16 (s, 5 H, C ₅ H ₅); 5.86 (m, 1 H, H ^b , $^2J(\text{H},\text{P}) \approx 0$ Hz); ³¹ P-NMR (CDCl ₃): $\delta = -37.38$ ($^1J^{31}\text{P}, ^{183}\text{W} = 231.9$ Hz); IR (Decalin): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2065$ (w), 1985 (m), 1940 (vs), 1935 (sh) cm ⁻¹

Eine Röntgen-Strukturanalyse ergab mangels geeigneter Kristalle^[6] nur Informationen hinsichtlich der Stereochemie des Komplexes (Abb. 1). Die wichtigsten Strukturmerkmale der Verbindung sind eine nahezu planare Anordnung der W-P-CH=CH₂-Einheit sowie die *cis*-Stellung von W und H^c (Diederwinkel W-P-C-H^c 6.6°); die Fe-CO- und die C-H^c-Bindung weisen voneinander weg.

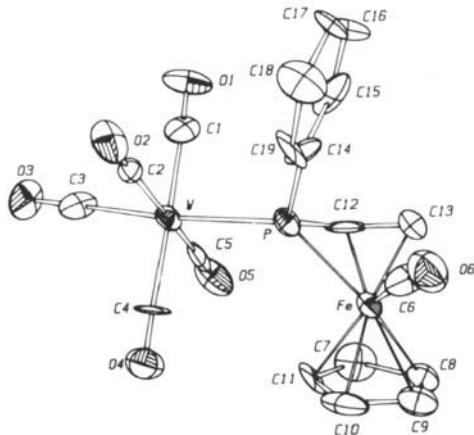
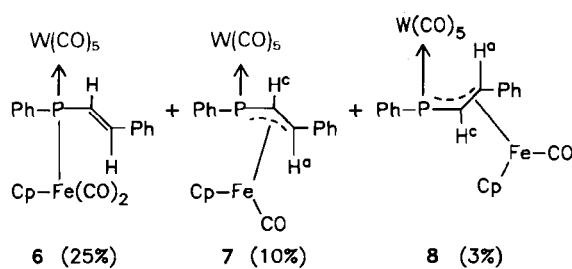


Abb. 1. Struktur von 5 (mit Schwingungsellipsoiden, 50%) im Kristall [6]. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Wird die beschriebene Reaktion mit Verbindung 4 durchgeführt, so erhält man die Komplexe 6–8, die chromatographisch getrennt werden können. 6 ist ein W(CO)₅-komplexiertes ferriosubstituiertes Vinylphosphan, 7 und 8 sind wie 5 η¹,η³-Phosphaallyl-Komplexe (Tabelle 1).



7 und 8 können in insgesamt 79proz. Ausbeute (7:8 ≈ 1:3) auch durch kurze Bestrahlung einer Lösung von 6 in CH₂Cl₂ dargestellt werden. In Lösung stehen 7 und 8 bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht, das auf der Seite von 7 liegt. Da sich das Gleichgewicht nur sehr langsam einstellt, können die Verbindungen jedoch chromatographisch getrennt werden. Den Röntgen-Strukturdaten zufolge haben 7 und 5 analoge Struktur^[6] (Abb. 2): H^c steht *cis* zu W und zeigt von der Fe-CO-Einheit weg.

Vermutlich vollzieht sich die Umwandlung 7 ⇌ 8 über eine Dekoordination der C=C-Bindung mit anschließender 180°-Drehung der Vinylgruppe um die P-C(Vinyl)-Bindung. In 8 sind H^c und W wahrscheinlich *trans*-ständig, so daß H^c engen Kontakt zur Fe-CO-Gruppierung bekommt. Dies erklärt sowohl die Tieffeldverschiebung der H^c-Resonanz von 8 (verglichen mit der von 7^[7]) als auch das Fehlen einer Kopplung zwischen H^c und P^[8]. Der mit 1.761(5) Å kurze P-C(Vinyl)-Abstand ähnelt denen in vielen η⁵-Phospholyl-Komplexen^[9] und auch dem in der kürzlich beschriebenen 1,3-Diphosphaallyl-Verbindung^[4].

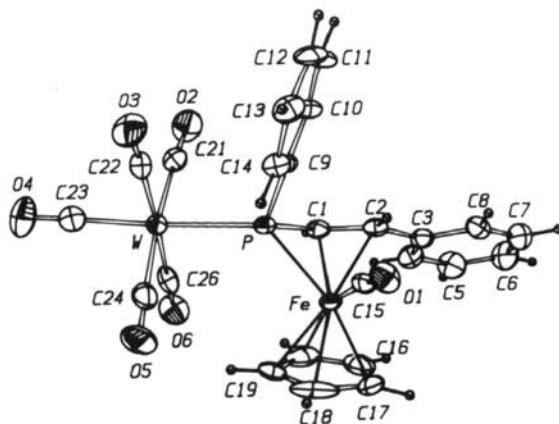


Abb. 2. Struktur von 7 (mit Schwingungsellipsoiden, 50%) im Kristall [6]. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungsängste [Å] und -winkel [°]: W-P 2.511(1), Fe-P 2.270(1), P-C(1) 1.761(5), P-C(9) 1.819(4), C(1)-C(2) 1.380(7), C(2)-C(3) 1.489(7), (W-C_{Ph}) 2.020(3), W-C_{ax} 1.992(6), (C-O)_W 1.158(3), Fe-C(15) 1.777(6), C(15)-O(1) 1.116(6), (C-C)_{Ph} 1.385(2), (C-C)_{Cp} 1.393(4), Fe-C(Cp) 2.056(6)–2.098(6); W-P-C(1) 124.6(2), W-P-C(9) 111.7(1), W-P-Fe 130.11(6), C(1)-P-C(9) 106.5(2), C(9)-P-Fe 113.0(1), P-C(1)-C(2) 119.6(4), C(1)-C(2)-C(3) 126.4(4), (C-C-C)_{Ph} 120.0(1), (C-C-C)_{Cp} 108.0(3).

Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt.

6–8: 2.14 g (4 mmol) 4 wurden mit 0.72 g (2 mmol) [(CpFe(CO)₂)₂] 5 h in siedendem Xylool (25 mL) erhitzt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand chromatographiert (Silicagel 70–230, Hexan/Toluol (50:50)). Die Komplexe werden in der Reihenfolge 7 (*R_f* ≈ 0.7, Ausbeute 0.3 g), 8 (*R_f* ≈ 0.5, 0.1 g) und 6 (*R_f* ≈ 0.35, 0.7 g) eluiert. – 5 (*R_f* ≈ 0.6, Ausbeute 0.75 g) wurde auf gleichem Wege aus 3 (2.3 g, 5 mmol) dargestellt. – 7 und 8 durch Bestrahlung von 6: 700 mg (1 mmol) 6 wurden in 150 mL CH₂Cl₂ 20 min unter Rühren mit einer 125 W-Mitteldruck-Hg-Lampe bestrahlt. Nach Abziehen des Solvens und chromatographischer Reinigung des Rückstands wurden 140 mg 7 und 400 mg 8 isoliert.

Eingegangen am 18. Oktober 1985,
veränderte Fassung am 9. Januar 1986 [Z 1502]

- [1] H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7453.
- [2] P. Radnia, J. S. McKennis, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6349.
- [3] M. Green, R. J. Mercer, C. E. Morton, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 422.
- [4] R. Appel, W. Schuh, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420.
- [5] F. Mercier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1717.
- [6] Geeignete Kristalle von 5 und 7 wurden durch langsames Einengen von CH₂Cl₂-Lösungen bei Raumtemperatur erhalten. Die Datensammlung erfolgte bei –100°C unter Verwendung von Mo_{Kα}-Strahlung für 5 und Cu_{Kα}-Strahlung für 7. (Philips-Diffraktometer PW 1100/16). Die Lösung beider Kristallstrukturen wurde mit der Schweratom-Methode durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. – 5: Orthorhomatisch, Raumgruppe *P*₂₁*2*₁₂, *a* = 17.278(6), *b* = 16.277(6), *c* = 6.956(3) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, *V* = 1956 Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 2.06 \text{ g cm}^{-3}$, *F*(000) = 1160, 1390 beobachtete Reflexe, *R*₁ = 0.048, *R*₂ = 0.078. Aufgrund der mosaikartigen Kristalle ist der Datensatz von sehr schlechter Qualität, so daß nur die Grundgeometrie von 5 bestimmt werden kann. – 7: Triklin, Raumgruppe *P*1, *a* = 10.724(4), *b* = 12.424(4), *c* = 10.647(4) Å, $\alpha = 97.53(2)$, $\beta = 117.86(2)$, $\gamma = 72.48(2)^\circ$, *V* = 1196 Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}} = 1.899 \text{ g cm}^{-3}$, *F*(000) = 660, 2931 beobachtete Reflexe, *R*₁ = 0.027, *R*₂ = 0.047. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51831, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Starke Tieffeldverschiebungen (bis zu 2 ppm) aufgrund benachbarter Co-CO-Einheiten wurden bei den Protonen eines Phospholytcobalt-Komplexes beobachtet: S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Organometallics* 2 (1983) 1234.
- [8] Ein ähnliches Phänomen wurde bereits bei Phosphiran-Komplexen mit einer am P-Atom koordinierten W(CO)₅-Gruppe festgestellt. Die Protonen der Ring-CH₂-Gruppen koppeln nur mit dem P-Atom, wenn sie *cis* zur W(CO)₅-Gruppe stehen: A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* 3 (1984) 456.
- [9] F. Mathey, J. Fischer, J. H. Nelson, *Struct. Bonding (Berlin)* 55 (1983) 153.