

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)methyl]allylaceten 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 / TiCl_4 : 7550-45-0 / PhNHMe : 100-61-8 / $\text{CH}_2=\text{CBrCH}_2\text{SiMe}_3$: 81790-10-5 / $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CHO}$: 13820-23-0 / $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{Ac}$: 17123-68-1 / $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Ac}$: 21889-88-3 / *o*-($\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$) $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$: 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. Lü, 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. ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 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.

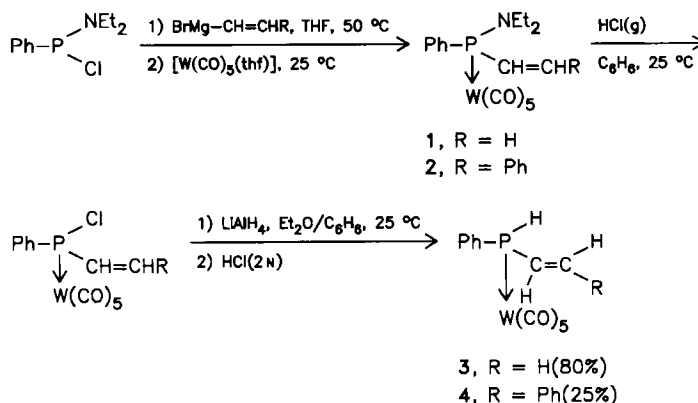
η^3 -1-Phosphaallyleisen-Komplexe mit zusätzlicher $\text{W}(\text{CO})_5$ -Koordination am Phosphor – der 1-Phosphaallylligand als 5e-Donor

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 Cristalchimie, Institut le Bel,
Université Louis Pasteur
F-67070 Strasbourg (Frankreich)

Nachdem wir demonstriert hatten, daß die Selbstkondensation von sekundären Vinylphosphanen durch $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexierung am Phosphor verhindert werden kann^[5], stellten wir die beiden sekundären Vinylphosphan-Komplexe 3 und 4 her (LiAlH_4 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 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (Cp = Cyclopentadienyl) in siedendem Xylol lieferte neben anderen Produkten den η^1, η^3 -1-Phosphaallyl-Komplex 5, der NMR-, IR- und massenspektroskopisch charakterisiert wurde (Tabelle 1).

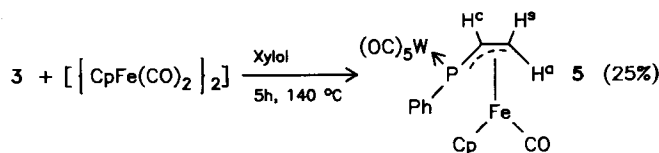


Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von 3–8.

3: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 5.50–6.80 (m, 3H, Vinyl), 6.35 (dd, 1H, PH, $^1\text{J}(\text{H,P})$ = 345 Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 4.6 Hz); ^{31}P -NMR (CDCl_3 , H_3PO_4 (85%) ext.): δ = –26.7 ($^1\text{J}(\text{P},^{183}\text{W})$ = 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: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 6.47 (dd, 1H, PH, $^1\text{J}(\text{P,H})$ = 347 Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 5.1 Hz); 6.3–7.7 (m, 12H, Ph + Vinyl); ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = –28.2 ($^1\text{J}(\text{P},^{183}\text{W})$ = 229.5 Hz); IR (Decalin): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2070 (w), 1945 (vs) cm^{-1}
5: Oranger Feststoff, Fp = 124°C (Zers.) (CH_2Cl_2 , MeOH 10:90); ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.72 (m, 1H, H^a , $^3\text{J}(\text{H,P})$ = 7.6 Hz, $^2\text{J}(\text{H,H})$ = 1.2 Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 12.5 Hz); 3.66 (m, 1H, H^b , $^3\text{J}(\text{H,P})$ = 24.4 Hz, $^2\text{J}(\text{H,H})$ = 8.8 Hz); 4.32 (m, 1H, H^c , $^2\text{J}(\text{H,P})$ = 29.8 Hz); 4.86 (s, 5H, C_5H_5); 7.10 (m, 5H, Ph); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 47.84 (d, CH_2 , $^2\text{J}(\text{C,P})$ = 7.3 Hz); 61.62 (d, CH, $^1\text{J}(\text{C,P})$ = 3.7 Hz); 83.22 (s, C_5H_5); 198.48 (d, W–CO <i>cis</i> , $^2\text{J}(\text{C,P})$ = 8.5 Hz); 201.24 (d, W–CO <i>trans</i> , $^2\text{J}(\text{C,P})$ = 24.4 Hz); 219.14 (d, Fe–CO, $^2\text{J}(\text{C,P})$ = 13.4 Hz); ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = –6.9 ($^1\text{J}(\text{P},^{183}\text{W})$ = 224.6 Hz); Massenspektrum (EI): m/z 608 (M^+ , 12%), 438 (100); (CI, C_4H_{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: ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 4.77 (d, 5H, C_5H_5 , $^3\text{J}(\text{H,P})$ = 1.2 Hz); 6.91 (ABX, 1H, Vinyl, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 16.8 Hz); 7.12 (ABX, 1H, Vinyl); ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = –17.3 ($^1\text{J}(\text{P},^{183}\text{W})$ = 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); ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 3.39 (m, 1H, H^a , $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 12.2 Hz, $^2\text{J}(\text{H,P})$ = 7.6 Hz); 4.59 (s, 5H, C_5H_5); 5.10 (m, 1H, H^b , $^2\text{J}(\text{H,P})$ = 27 Hz); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 58.59 (d, CHPh, $^1\text{J}(\text{C,P})$ = 3.7 Hz); 69.41 (d, CHP, $^1\text{J}(\text{C,P})$ = 4.9 Hz); 84.79 (s, C_5H_5); 198.51 (d, W–CO <i>cis</i> , $^2\text{J}(\text{C,P})$ = 7.3 Hz); 201.15 (d, W–CO <i>trans</i> , $^2\text{J}(\text{C,P})$ = 25.6 Hz); 219.75 (d, Fe–CO, $^2\text{J}(\text{C,P})$ = 13.4 Hz); ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = –20.5 ($^1\text{J}(\text{P},^{183}\text{W})$ = 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: ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 3.45 (m, 1H, H^a , $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 12.4 Hz, $^2\text{J}(\text{H,P})$ = 10.2 Hz); 4.16 (s, 5H, C_5H_5); 5.86 (m, 1H, H^b , $^2\text{J}(\text{H,P})$ = 0 Hz); ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = –37.38 ($^1\text{J}(\text{P},^{183}\text{W})$ = 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.

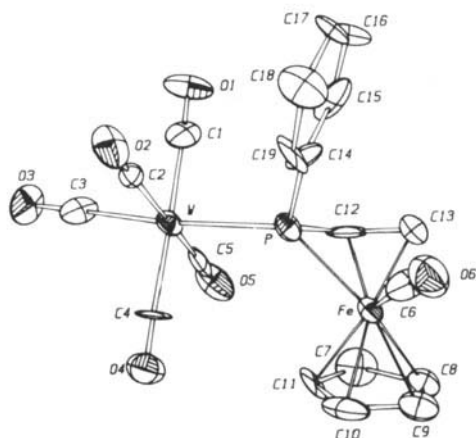
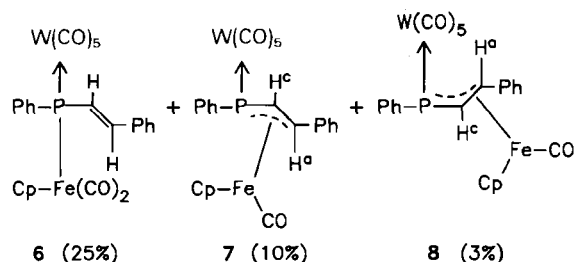


Abb. 1. Struktur von **5** (mit Schwingungsellipsoiden, 50%) im Kristall [6]. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

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 ferri-substituiertes 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 η²-Phospholyl-Komplexen^[9] und auch dem in der kürzlich beschriebenen 1,3-Diphosphaallyl-Verbindung^[4].

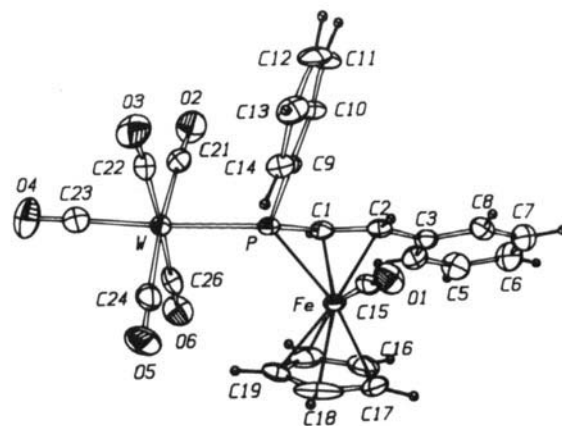


Abb. 2. Struktur von **7** (mit Schwingungsellipsoiden, 50%) im Kristall [6]. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W–P 2.511(1), Fe–P 2.270(1), P–C(1) 1.761(5), P–C(9) 1.819(4), C(1)–C(2) 1.380(7), C(2)–C(3) 1.489(7), (W–C_{ax}) 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] 5 h in siedendem Xylol (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 MoK_α-Strahlung für **5** und CuK_α-Strahlung für **7**. (Philips-Diffraktometer PW 1100/16). Die Lösung beider Kristallstrukturen wurde mit der Schweratom-Methode durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. – **5**: Orthorhombisch, Raumgruppe *P*2₁2₁2₁, *a* = 17.278(6), *b* = 16.277(6), *c* = 6.956(3) Å, α = β = γ = 90°, *V* = 1956 Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 2.06 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*1̄, *a* = 10.724(4), *b* = 12.424(4), *c* = 10.647(4) Å, α = 97.53(2), β = 117.86(2), γ = 72.48(2)°, *V* = 1196 Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.899 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 Phospholylcobalt-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.