

Synthese und Struktur von (Silylcyclopentadienyl)phosphinen

Peter Jutzi* und Hartmut Saleske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 28. Juni 1976

Durch Umsetzung der [(Trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium-Verbindungen **1**, **6** und **10** mit den Chlorphosphinen **2**, **4** und **7** wurden die Phosphine **3**, **5**, **9**, **11** und **12** dargestellt. Die Zuordnung der Strukturen erfolgte anhand spektroskopischer Daten.

Synthesis and Structure of (Silylcyclopentadienyl)phosphines

The [(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium compounds **1**, **6**, and **10** react with the chlorophosphines **2**, **4**, and **7** to give the phosphines **3**, **5**, **9**, **11**, and **12**. The assignment of the structures results from spectroscopic data.

In den letzten Jahren sind von uns verschiedene Monocyclopentadienylarsine und -stibine durch Umsetzung von Cyclopentadienylsilanen bzw. Cyclopentadienyllithium-Verbindungen mit Arsen- bzw. Antimonhalogeniden dargestellt worden^{1,2,3}). Hierbei haben wir beobachtet, daß die thermische Stabilität dieser Cyclopentadienylelement-Verbindungen durch den Einbau von Trimethylsilyl-Substituenten am Cp-Ring wesentlich gesteigert werden kann.

Die wenigen bisher bekannten Cyclopentadienylphosphine sind thermisch recht instabil^{4,5,6}). Nach unseren Beobachtungen lassen sich Cyclopentadienyldichlorphosphin, -methylchlorphosphin und -dimethylphosphin zwar aus Cyclopentadienyllithium und entsprechenden Phosphorhalogeniden darstellen, diese Verbindungen polymerisieren jedoch bei Temperaturen zwischen -40 und -20°C ⁷). Thermisch merklich stabiler sind Cyclopentadienylphosphine mit ein bis drei Trimethylsilylsubstituenten am Cp-Ring, über deren Synthese und Struktur wir im folgenden berichten.

Darstellung und Eigenschaften

Bei der Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium⁸) (**1**) mit Dimethylchlorphosphin (**2**) entsteht in hoher Ausbeute Dimethyl[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]phosphin (**3**), eine sehr oxidationsanfällige Flüssigkeit.

¹) P. Jutzi und M. Kuhn, Chem. Ber. 107, 1228 (1974).

²) P. Jutzi, M. Kuhn und F. Herzog, Chem. Ber. 108, 2439 (1975).

³) P. Jutzi, F. Herzog und M. Kuhn, J. Organomet. Chem. 93, 191 (1975).

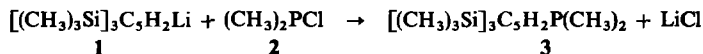
⁴) M. J. Kabachnik und E. N. Tsvetkov, Zh. Obshch. Khim. 30, 3227 (1960) [C. A. 55, 21067 g].

⁵) J. E. Bentham, E. A. V. Ebsworth, H. Moretto und D. W. Rankin, Angew. Chem. 84, 683 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 640 (1972).

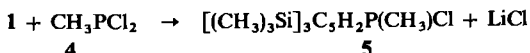
⁶) F. Mathey und J. P. Lampin, Tetrahedron 31, 2685 (1975).

⁷) Diplomarbeit H. Saleske, Univ. Würzburg 1975.

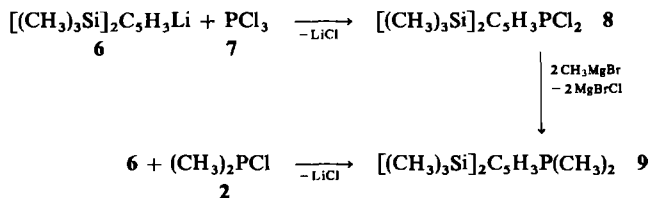
⁸) P. Jutzi und R. Sauer, J. Organomet. Chem. 50, C 29 (1973).



3 ist thermisch recht beständig; bei kurzzeitigem Erwärmen auf 100°C werden keine Zersetzungsreaktionen beobachtet. Ähnlich wie bei Cyclopentadienylarsinen und -stibinen zeigt sich auch bei Cyclopentadienylphosphinen, daß die thermische Stabilität bei Ersatz von Methyl- gegen Halogenliganden am Vb-Element abnimmt. So reagiert 1 mit Dichlor(methyl)phosphin (4) bei -10°C zwar augenblicklich und quantitativ unter LiCl-Abspaltung, das entstehende Chlor(methyl)[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]-phosphin (5) zersetzt sich jedoch bei ≈0°C unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung und kann deshalb destillativ nicht gereinigt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -30 bis -20°C bleibt eine viskose Flüssigkeit zurück, die nach ¹H-NMR-Daten als nahezu reines 5 angesehen werden kann.



Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium⁸⁾ (6) mit Phosphortrichlorid (7) bei -20°C entsteht [Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]dichlorphosphin (8), welches wie 5 thermisch sehr instabil ist und indirekt dadurch nachgewiesen werden kann, daß Zugabe von Methylmagnesiumbromid in guter Ausbeute zum [Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]dimethylphosphin (9) führt. Eine etwas höhere Ausbeute an 9 liefert die direkte Umsetzung von 6 mit Chlordimethylphosphin (2). 9, eine sehr luftempfindliche Flüssigkeit, ist thermisch noch so stabil, daß mehrmalige Destillationen mit Badtemperaturen von ≈80°C zu keinerlei Zersetzung führen.

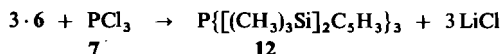


Vergleichsweise geringer ist der stabilisierende Effekt von nur einem Trimethylsilyl-Substituenten am Cp-Ring. Dies zeigt sich sehr deutlich bei Versuchen zur Darstellung des Dimethyl[(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]phosphins (11). Man erhält dieses Phosphin zwar durch Umsetzung von [(Trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium (10) mit Chlordimethylphosphin (2) als äußerst luftempfindliche Flüssigkeit, bei der destillativen Aufarbeitung entstehen jedoch merkliche Ausbeuteverluste durch teilweise Polymerisation.



Gleichzeitig fallen geringe Mengen an Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien an, für dessen Entstehung wir im Augenblick noch keine plausible Erklärung haben. Eine vollständige Trennung dieser beiden Verbindungen ist uns nicht gelungen.

Die dreifach cyclopentadienylsubstituierten Arsine, Stibine und Bismutine sind bereits von Fischer und Mitarbb.⁹⁾ beschrieben worden. Eigene Versuche zur Darstellung des analogen Phosphins sind negativ verlaufen. Wir konnten jedoch zeigen, daß auch hier die stabilisierende Wirkung von Trimethylsilylsubstituenten am Cp-Ring zum Tragen kommt und eine erfolgreiche Synthese ermöglicht: Bei der Umsetzung von drei Äquivalenten **6** mit Phosphortrichlorid (**7**) entsteht Tris[bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]-phosphin (**12**), eine luftempfindliche und thermisch recht stabile kristalline Verbindung.

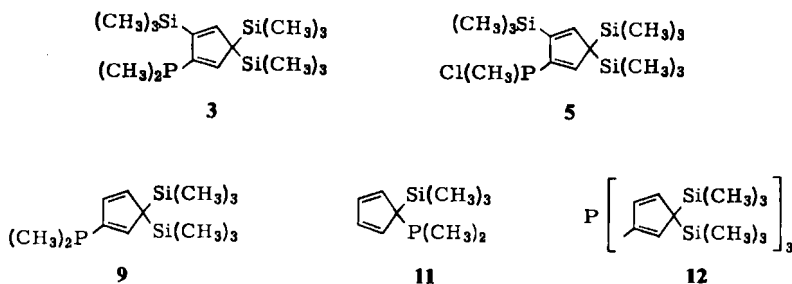


Alle dargestellten Cp-Phosphine sind sehr gut löslich in aprotischen, halogenfreien organischen Solventien wie z. B. in Benzol und in Kohlenwasserstoffen. Eine Gelbfärbung der Lösungen zeigt jeweils die beginnende Zersetzung der Verbindungen an.

Bei der Synthese von **3**, **9** und **11** ist darauf zu achten, daß das Chlordimethylphosphin sehr langsam zur jeweiligen Cp-Lithiumverbindung gegeben wird, andernfalls kommt es durch P-P-Verknüpfung zu merklichen Ausbeuteverlusten.

Spektroskopische Daten und Strukturen

Die ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen **3**, **9**, **11** und **12** sind in Tab. 1 zusammengestellt, die ¹H-NMR-Spektren von **3**, **5**, **9** und **12** werden in der Abbildung wiedergegeben. Die Zuordnung zu den jeweiligen Protonensorten erfolgte unter Zuhilfenahme von Vergleichswerten aus der Literatur^{10, 11)}, die Kopplungskonstanten wurden den gespreizten Spektren entnommen und mit Hilfe des LAOCOON-Rechenprogramms optimiert. Anhand dieser Daten und unter Berücksichtigung sterischer Argumente schlagen wir für die energieärmsten Isomeren der obigen Cyclopentadienylphosphine die angegebenen Strukturen vor.



Bei der Synthese entstehen zwangsläufig zunächst Isomere mit allylständiger Phosphinogruppe, aus welchen durch sigmatrope Wanderungen von Trimethylsilyl-Substituenten die Isomeren **3**, **5**, **9** und **12** gebildet werden können.

⁹⁾ B. Deubzer, M. Elian, E. O. Fischer und H. P. Fritz, Chem. Ber. 103, 799 (1970).

¹⁰⁾ N. M. Sergeyew, Process in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 9, Part 2, S. 71, Oxford 1973.

¹¹⁾ N. M. Sergeyew, G. J. Avramenko, A. V. Kisin, V. A. Korenevsky und Y. A. Ustynynk, J. Organomet. Chem. 32, 55 (1971).

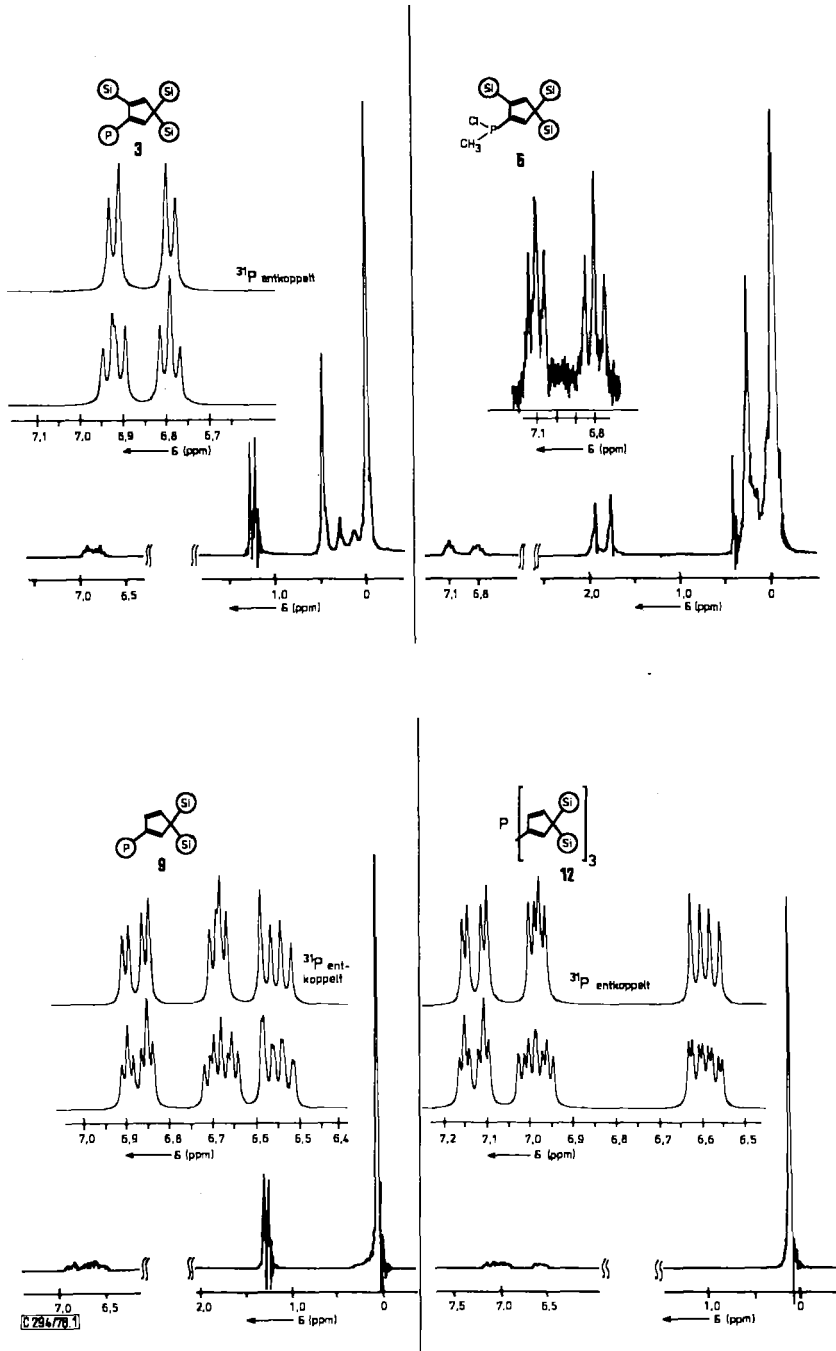


Abb.: ^1H -NMR-Spektren von 3, 5, 9 und 12: $\text{Si} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{P} = \text{P}(\text{CH}_3)_2$

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** zeigt im Silylbereich zwei Singulets im Verhältnis 2:1; dasjenige bei tieferem Feld entspricht erfahrungsgemäß¹⁰⁾ einer vinylich gebundenen Trimethylsilylgruppe. Für die Dimethylphosphino-Gruppierung beobachtet man wie erwartet ein Dublett, für die olefinischen Protonen ein ABX-Multipllett¹²⁾. Die Feinstruktur dieser Signale läßt darauf schließen, daß dynamische Prozesse (sigmatrope Wanderung einer Silylgruppe) bei Raumtemperatur im Rahmen der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala nur langsam ablaufen. Neben den zusätzlichen Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt vor allem das ^1H -breitbandentkoppelte $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum, daß in **3** ein weiteres Isomeres mit etwa 10% anteilig ist.

Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten von **3**, **9**, **11** und **12**. Chemische Verschiebungen in ppm gegen internes TMS bzw. gegen H_3PO_4 ext.; Kopplungskonstanten in Hz; Lösungsmittel: C_6D_6 (Cp = Cyclopentadienyl)

Verb.	$\delta_{\text{Cp-H}}$	δ_{PCH_3}	δ_{SiCH_3}	$\delta_{^{31}\text{P}}$
3	2-H 6.91 m } [2]	1.30 d [6] $J = 3.5$	-0.02 s } [27]	64.9 s [9]
	4-H 6.79 m } $J_{2,4} = 2.20; J_{2,P} = 3.03$ $J_{4,P} = 2.35$		-0.25 s } -0.50 s }	68.9 s [1]
9	2-H 6.67 m } [3]	1.27 d [6] $J = 3.5$	0.07 s [18]	61.7 s
	5-H 6.86 m } 4-H 6.55 m } $J_{2,4} = 2.37; J_{2,P} = 4.06$ $J_{2,5} = 1.41; J_{4,P} = 0.56$ $J_{4,5} = 4.62; J_{5,P} = 1.24$			
11	6.43–6.86 m [3.6]	1.13 d } $J = 3.5$	0.22 s } 0.14 s } [3.2]	55.3 s [1] 60.7 s [4]
	2.79–3.09 m [0.45]			
12	2-H 6.97 } [3]		0.23 s [18]	50.9 s
	5-H 7.12 } 4-H 6.58 } $J_{2,4} = 2.41; J_{2,P} = 4.28$ $J_{2,5} = 1.35; J_{4,P} = 0.92$ $J_{4,5} = 4.57; J_{5,P} = 1.13$			

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der nicht ganz rein vorliegenden Verbindung **5** zeigt im Silylbereich wiederum zwei intensitätsstarke Singulets im Verhältnis 2:1. Die Kopplungskonstante von 10 Hz des Dubletts für die $\text{P}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ -Gruppierung ist charakteristisch für ein dreibindiges P-Atom mit zwei organischen und einem Halogen-Liganden¹³⁾. Die olefinischen Protonen erzeugen die einem ABX-System¹²⁾ entsprechenden triplettartigen Strukturen. Wie bei **3** sprechen auch hier zusätzliche NMR-Signale für das Vorliegen von anderen Isomeren in geringen Mengen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** zeigt für beide Trimethylsilylgruppen ein einziges Singulett, für die Dimethylphosphinogruppe ein Dublett und für die olefinischen Pro-

¹²⁾ H. J. Bernstein, J. A. Pople und W. G. Schneider, Can. J. Chem. **35**, 65, 307 (1957).

¹³⁾ L. Maier und L. C. D. Groenweghe, J. Chem. Eng. Data **7**, 307 (1962).

tonen ein ABCX-Multipllett. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird nur ein Resonanzsignal beobachtet, so daß auch hieraus das Vorliegen eines Isomerengemisches ausgeschlossen werden kann.

Schwieriger zu interpretieren ist das ^1H -NMR-Spektrum von **11**, da es durch geringe Mengen an Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien verunreinigt ist. Aus dem Spektrum geht jedoch eindeutig hervor, daß neben dem 5,5-Isomeren auch Isomere mit allylisch gebundenem Wasserstoff vorhanden sind. Dies wird durch das Auftreten mehrerer Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **12** zeigt wie erwartet ein Singulett für die beiden Trimethylsilylgruppen und ein zu **9** sehr ähnliches ABCX-Multipllett für die olefinischen Protonen. Ein einziges Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum schließt auch hier das Vorliegen eines Isomerengemisches aus.

In den Massenspektren der Verbindungen **3**, **9**, **11** und **12** (siehe Tab. 2) tritt unter den angegebenen Meßbedingungen der jeweilige Molekülpeak nur mit sehr geringer Intensität auf. Alle Fragmentierungen zeigen die erwartete Isotopenverteilung, liefern nach unserer Ansicht jedoch keine besonderen Informationen über bevorzugte Spaltungsprozesse.

Tab. 2. Massenspektren der Verbindungen **3**, **9**, **11** und **12** (Elektronenenergie, El-Emission, Tiegeltemp.); es werden jeweils nur die intensivitätsstärksten Peaks eines Fragments angegeben

3 (70 eV, 180 μA , 220°C)												
<i>m/e</i>	342	327	282	267	194	179	147	133	75	73	45	
rel. Int. (%)	2	2	16	22	55	41	17	14	57	100	20	
9 (70 eV, 250 μA , 210°C)												
<i>m/e</i>	270	255	210	195	147	75	73	66	45			
rel. Int. (%)	0.5	0.7	2	2	74	100	20	22	11			
11 (70 eV, 260 μA , 210°C) ^{a)}												
<i>m/e</i>	198, 183, 137, 122, 75, 73											
12 (70 eV, 250 μA , 210°C)												
<i>m/e</i>	658	643	585	449	282	267	194	179	147	75	73	45
rel. Int. (%)	0.1	<0.1	<0.1	0.4	45	8	26	28	55	28	100	6

^{a)} Intensitätsangaben sind nicht sinnvoll, da **11** mit Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien verunreinigt ist.

Die IR-Daten von **3**, **9**, **11** und **12** zeigt Tab. 3.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige finanzielle Unterstützung; Herrn Dr. *N. Pelz* danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. *W. Buchner* und Herrn *C. P. Kneis* für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. — 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren: Varian XL 100-Spektrometer. Optimierung der 1H -NMR-Daten erfolgte mit Hilfe des LAOCOON-Programms an einer Siemens TR 440 Rechenanlage im Rechenzentrum der Universität Würzburg. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 457. — Massenspektren: Gerät SM 1-BH der Firma Varian-MAT. — C,H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Molekülmassen wurden massenspektrometrisch bestimmt.

Tab. 3. IR-Daten von 3, 9, 11 und 12 und deren Zuordnung; in Substanz gemessen, Angaben in cm^{-1}

Zuordnung	3	9	11 ^{a)}	12
$\nu_{as}C-H$ in $Et-CH_3$	2960	2960	2960	2960
ν_sC-H in $Et-CH_3$	2900	2900	2900	2895
δ_sC-H in $Et-CH_3$	1455	1455	1410	1440
$\delta_{as}C-H$ in $Si(CH_3)_3$	1430	1430	1420	1430
δ_sC-H in $Si(CH_3)_3$	1255	1255	1255	1250
rocking CH_3 in $Si(CH_3)_3$	840	840	840	830
ν_{Si-C} in $Si(CH_3)_3$	755	760	755	755
$\delta C-H$ in $P(CH_3)_2$	1290	1290	1290	
rocking CH_3 in $P(CH_3)_2$	940	940	940	
$\nu C-H$ im Cp-Ring	3050	3080 3060	3100 3080 3060	3080 3060
$\nu C-C$ im Cp-Ring	1420	1420	1435	1405
$\nu C-C$ im Cp-Ring	1115	1145	1070	1145 960
δ (in plane) $C-H$ im Cp-Ring	1090	1120	1120	1115
δ (out of plane) $C-H$ im Cp-Ring	735	735	735	740

^{a)} Mit Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien verunreinigt.

Dimethyl[3,3,5-tris(trimethylsilyl)-1,4-cyclopentadien-1-yl]phosphin (3): 1.76 g (6.2 mmol) Tris(trimethylsilyl)cyclopentadien werden in 50 ml Diethylether mit 6.2 mmol einer Butyllithium/Hexan-Lösung metalliert. Unter Rühren und Kühlung auf $0^\circ C$ werden langsam 0.60 g (6.2 mmol) Chlordimethylphosphin in 15 ml Diethylether zugetropft. Zur vollständigen Umsetzung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abtrennung des Lithiumchlorids werden die Lösungsmittel abgezogen; aus dem öligen Rückstand wird 3 durch fraktionierte Destillation isoliert. Sdp. 67 bis $68^\circ C/0.05$ Torr; Ausb. 1.9 g (89%). Nach den NMR-Spektren sind ca. 10% eines Isomeren enthalten.

$C_{16}H_{35}PSi_3$ (342.5) Ber. C 56.11 H 10.30 Gef. C 56.50 H 10.14

Chlor(methyl)[3,3,5-tris(trimethylsilyl)-1,4-cyclopentadien-1-yl]phosphin (5): 4.40 g (15.6 mmol) Tris(trimethylsilyl)cyclopentadien werden in 50 ml Diethylether mit 15.6 mmol einer Butyllithium/Hexan-Lösung metalliert. Unter Rühren und Kühlung auf $-10^\circ C$ werden langsam 1.82 g (15.6 mmol) Dichlor(methyl)phosphin in 50 ml Diethylether zugetropft. Das hierbei ausfallende Lithiumchlorid wird bei $-10^\circ C$ abfiltriert. Die gelbliche Reaktionslösung wird auf $-30^\circ C$ abgekühlt, die Lösungsmittel werden abgezogen. Nahezu reines 5 bleibt als blaßgelbes Öl zurück.

Reinigungsversuche durch Umkondensation oder Chromatographie bei -20°C blieben erfolglos, so daß **5** nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen wurde.

3,3-[Bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclopentadien-1-yl]dimethylphosphin (9)

a) 8.60 g (40.9 mmol) Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien werden in 100 ml Diethylether mit einer Butyllithium/Hexan-Lösung metalliert. Das hierbei ausfallende Lithiumsalz wird durch Zugabe von 25 ml Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wird innerhalb von 2 h bei -20°C zu einer Mischung aus 5.60 g (40.9 mmol) Phosphortrichlorid und 100 ml Diethylether getropft. Das resultierende goldgelbe Reaktionsgemisch wird bei -20°C mit 84 mmol Methylmagnesiumiodid umgesetzt und zur Vervollständigung der Reaktion 12 h gerührt. Die ausgefallenen Salze werden abgetrennt, die Lösungsmittel werden abgezogen; **9** wird durch fraktionierte Destillation isoliert. Ausb. 8.0 g (72%).

b) Zu einer wie oben aus 1.34 g (6.2 mmol) 5,5-Bis(trimethylsilyl)-1,3-cyclopentadien hergestellten Lösung von **6** werden unter Eiskühlung langsam 0.60 g (6.2 mmol) Chlordimethylphosphin getropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemp. wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird **9** durch fraktionierte Destillation isoliert. Sdp. $54-55^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr, Ausb. 1.40 g (84%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{PSi}_2$ (270.5) Ber. C 57.73 H 10.06 Gef. C 57.54 H 10.02

Dimethyl[1-(trimethylsilyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl]phosphin (11): 1.23 g (8.9 mmol) (Trimethylsilyl)cyclopentadien werden in 100 ml Diethylether bei 0°C mit einer Butyllithium/Hexan-Lösung metalliert. Durch Zugabe von 100 ml Tetrahydrofuran entsteht eine klare hellgelbe Lösung, zu der bei 0°C 0.86 g (8.9 mmol) Chlordimethylphosphin in 20 ml Diethylether getropft werden. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Lithiumchlorids und Abziehen der Lösungsmittel wird **11** durch fraktionierte Destillation isoliert. Sdp. $30-31^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 0.86 g (43%). Nach den NMR-Spektren sind noch andere Isomere enthalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{PSi}$ (198.3) Ber. C 60.57 H 9.66 Gef. C 59.89 H 9.65

Tris[3,3-bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclopentadien-1-yl]phosphin (12): 8.60 g (40.9 mmol) Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien werden in 100 ml Diethylether bei 0°C mit einer Butyllithium/Hexan-Lösung metalliert. Durch Zugabe von 50 ml THF entsteht eine klare Lösung, zu der bei 0°C 1.8 g (13.1 mmol) Phosphortrichlorid in 100 ml Diethylether getropft werden. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert und nach Abziehen der Lösungsmittel **12** durch fraktionierte Kristallisation aus Hexan isoliert. Schmp. 134°C , Ausb. 6.30 g (73%).

$\text{C}_{33}\text{H}_{63}\text{PSi}$ (659.4) Ber. C 60.11 H 9.63 Gef. C 60.16 H 9.49

[294/76]