

Chem. Ber. 114, 2653 – 2657 (1981)

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XVI¹⁾**Fünfgliedrige wolfram-, eisen- und nickelhaltige Metallacycloalkane***Ekkehard Lindner*, Guido Funk und Faouzi Bouachir*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 16. Februar 1981

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XVI¹⁾**Five-Membered Tungsten-, Iron-, and Nickel-Containing Metallacycloalkanes**

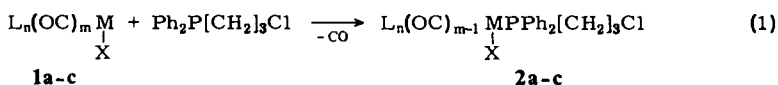
The metallacyclopentanes $L_n(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ (**3a** – **c**) [$m = 1 - 3$; $L_nM = h^5-C_5H_5Ni$ (**3a**), $h^5-C_5H_5Fe$ (**3b**), $h^5-C_5H_5W$ (**3c**)] are obtained by reductive cycloelimination of the complexes $L_n(OC)_{m-1}M(X)PPh_2(CH_2)_3Cl$ (**2a** – **c**) with sodium amalgam. **3b** is also formed from $h^5-C_5H_5(OC)_2FeBr$ (**1b**) and $PPh_2(CH_2)_3MgCl$. **3a, b** insert SO_2 into their $M - C \alpha$ bond to give the cyclic *S*-sulfonates $L_n(OC)_{m-1}\overline{MPPh_2(CH_2)_3SO_2}$ (**4a, b**).

Metallacycloalkane spielen bei katalytischen Prozessen eine wichtige Rolle²⁻⁴⁾. Infolge ihrer Labilität sind chemische und spektroskopische Untersuchungen erschwert. Eine Stabilisierung gelingt durch Einbau eines metallbenachbarten Phosphoratoms unter Beibehaltung charakteristischer Eigenschaften eines Metallacycloaliphaten. Kürzlich wurde über entsprechende Heterocyclen mit Metallen aus der VII. Nebengruppe berichtet⁵⁻¹³⁾. In Fortführung unserer Untersuchungen dehnten wir diese jetzt auch auf Metalle der VI. und VIII. Nebengruppe aus.

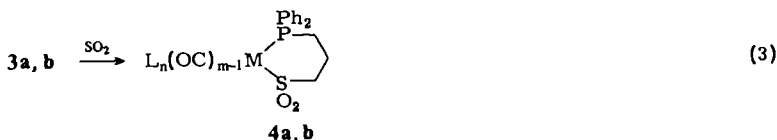
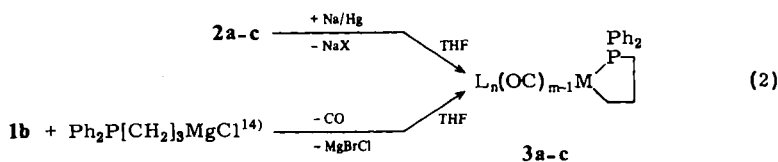
Die Substitution und reduktive Cycloelimination mit α -Chlor- ω -(diphenylphosphino)alkanen an Carbonyl(halogeno)metall-Komplexen erwies sich auch für den Zugang von nickel-, eisen- und wolframhaltigen Fünfringsystemen erfolgreich. Die für die Cyclisierung eingesetzten Edukte gewinnt man durch Umsetzung von **1a** – **c** mit dem bifunktionellen Alkylphosphan $Ph_2P(CH_2)_3Cl$ ¹⁴⁾ [Gl. (1)]. Anschließende Einwirkung von Natriumamalgam auf Lösungen von **2a** – **c** in THF liefert in guten Ausbeuten die Metallacycloalkane **3a** – **c**. **3b** konnte unter gleichzeitiger Bildung mehrerer Nebenprodukte außerdem aus $Ph_2P(CH_2)_3MgCl$ ¹⁴⁾ und **1b** erhalten werden [Gl. (2)].

Die teilweise unter Zersetzung (**3a, b**) sublimierbaren Verbindungen lösen sich in allen gängigen organischen Solventien, **3a** zersetzt sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen. In den IR-Spektren beobachtet man beim Übergang von **2b, c** nach **3b, c** eine langwellige Verschiebung von $\nu(C \equiv O)$. Bei **3a**, welches keine CO-Sonde enthält, und **3b, c** macht sich die Cyclisierung im ¹H-NMR-Spektrum durch eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale der C_5H_5 -Protonen bemerkbar; dagegen beobachtet man in den ³¹P[¹H]-NMR-Spektren eine Verschiebung der ³¹P-Resonanzsignale durchweg nach tiefem Feld (vgl. Tab.). Die CH_2 -Protonen der Ringsysteme **3a** – **c** führen infolge zu geringer Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und komplexer Kopplungsverhältnisse zu wenig charakteristischen Multipletts.

Chem. Ber. 114 (1981)



	1,2	m	L _n MX		3,4	m	L _n M
	a	1	h ⁵ -C ₅ H ₅ NiI		a	1	h ⁵ -C ₅ H ₅ Ni
	b	2	h ⁵ -C ₅ H ₅ FeBr		b	2	h ⁵ -C ₅ H ₅ Fe
	c	3	h ⁵ -C ₅ H ₅ WCl		c	3	h ⁵ -C ₅ H ₅ W



Tab. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J in den 1H - (in $CDCl_3$) und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (in $CHCl_3$) von **2a-c**, **3a-c** und **4a, b**

Verbindung	1H -NMR (C_5H_5)	$^{31}P\{^1H\}$ -NMR
2a	5.25 (s)	36.1 (s) ^{a)}
2b	4.36 (d, $J_{PH} = 0.6$ Hz)	60.6 (s)
2c	5.46 (s)	12.8 (s) ^{b)}
3a	5.18 (s)	71.1 (s) ^{a)}
3b	4.19 (d, $J_{PH} = 1.3$ Hz)	106.9 (s)
3c	4.88 (s)	32.1 (s) ^{c)}
4a	5.21 (s)	17.3 (s)
4b	4.73 (d, $J_{PH} = 1.2$ Hz)	53.1 (s)

^{a)} In Toluol. – ^{b)} 12.8 (d, $J_{183W31P} = 264.2$ Hz). – ^{c)} 32.1 (d, $J_{183W31P} = 165.2$ Hz).

Die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung in **3a, b** erweist sich als reaktiv; schon bei $-40^\circ C$ findet SO_2 -Insertion unter Bildung der ringerweiterten, nur in polaren Solventien löslichen Heterocyclen **4a, b** statt [Gl. (3)]. Die $C \equiv O$ -Absorption im IR-Spektrum von **4b** erscheint gegenüber **3b** in charakteristischer Weise bei höherer Energie. Die antisymmetrischen und symmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen liegen in den Spektren von **4a, b** im für Sulfinato-S-Komplexe typischen Bereich¹⁵⁾. Durch Einführung des elektronegativen SO_2 -Moleküls wird der Effekt der Verschiebung der Signale in den 1H - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren im Vergleich zu **3a, b** teilweise wieder rückgängig gemacht (vgl. Tab.).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Außerdem danken wir der BASF-Aktiengesellschaft für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$, Molekularsieb), frisch destillierten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR-Spektren: Beckman IR 12; Spektrometer IFS 113 c der Fa. Bruker. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – 1H -, ^{13}C (^{13}H)- und ^{31}P (1H)-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 20.1 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.

I. Darstellung der phosphansubstituierten Metallkomplexe **2a** – c

1. [(3-Chlorpropyl)diphenylphosphan](h^5 -cyclopentadienyl)iodonickel (**2a**): Zu einer Lösung von 2.0 g (6.6 mmol) $[h^5-C_5H_5NiCO]_2$ in 30 ml CH_2Cl_2 tropft man innerhalb von 1 h bei $-20^\circ C$ eine solche von 1.6 g (6.3 mmol) I_2 in 15 ml CH_2Cl_2 . Nach 15 min gibt man 3.41 g (13.0 mmol) $Ph_2P[CH_2]_3Cl^{14}$ in 15 ml CH_2Cl_2 zu. Hierauf wird auf $20^\circ C$ erwärmt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das rotviolette Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet ($L = 20$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm, Kieselgel, Akt. I, Toluol). Ausb. 2.3 g (35%), Schmp. $77-80^\circ C$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.65$ (t, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz; CH_2Cl). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 512$ (M^+).

$C_{20}H_{21}ClINiP$ (513.2) Ber. C 46.80 H 4.09 Ni 14.44 Gef. C 46.30 H 4.70 Ni 14.83

2. Bromocarbonyl[(3-chlorpropyl)diphenylphosphan](h^5 -cyclopentadienyl)eisen (**2b**): Eine Lösung von 2150 mg (8.37 mmol) $h^5-C_5H_5(OC)_2FeBr$ (**1b**) und 2199 mg (8.37 mmol) $Ph_2P[CH_2]_3Cl^{14}$ in 150 ml Toluol wird 15 h auf $85^\circ C$ erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird filtriert (D3), die grüne Lösung eingeengt und säulenchromatographisch behandelt ($L = 25$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm, Kieselgel, Akt. I, Toluol). Anschließende Umkristallisation aus $CHCl_3$ ergibt grünes, analysenreines **2b**. Ausb. 1732 mg (42.1%), Schmp. $53^\circ C$. – IR (CCl_4): 1964 cm^{-1} sst ($C\equiv O$). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.41$ (t, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz; CH_2Cl). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 490$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl , ^{79}Br).

$C_{21}H_{21}BrClFeOP$ (491.6) Ber. C 51.31 H 4.31 Fe 11.36 Gef. C 51.10 H 4.22 Fe 11.73

3. Dicarbonylchloro[(3-chlorpropyl)diphenylphosphan](h^5 -cyclopentadienyl)wolfram (**2c**): Eine Lösung von 1720 mg (4.67 mmol) $h^5-C_5H_5W(CO)_3Cl$ (**1c**) und 2454 mg (9.34 mmol) $Ph_2P[CH_2]_3Cl^{14}$ in 170 ml Toluol läßt man bei $85^\circ C$ 24 h reagieren. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand auf einer G3-Fritte solange mit konz. Salzsäure gewaschen, bis sich das Filtrat beim Verdünnen nicht mehr trübt, anschließend wird mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. wird der Rückstand in einer Extraktionsfritte mit Diethylether behandelt. Man erhält rotoranges **2c**, welches mit n -Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 1913 mg (67.9%), Schmp. $179^\circ C$ (u. Zers.). – IR ($CHCl_3$): 1963 sst, 1870 cm^{-1} st ($C\equiv O$). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.55$ (t, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz; CH_2Cl).

$C_{22}H_{21}Cl_2O_2PW$ (603.1) Ber. C 43.81 H 3.51 Cl 11.76 W 30.48

Gef. C 43.63 H 3.55 Cl 11.93 W 30.89

Molmasse 588 (osmometr. in CH_2Cl_2)

II. Darstellung der Metallcyclopentane **3a** – c

a) Durch reduktive Cyclisierung von **2a** – c mit Natriumamalgame: Zu einem mehrfachen Überschuß von 1proz. Natriumamalgame gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von **2a** – c in THF. Nach 5 h wird dekantiert, das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand dreimal mit 30 ml n -Hexan extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. eingeengt. Reinigung erfolgt durch Sublimation i. Hochvak. (**3a**, c) bzw. säulenchromatographisch (**3b**) ($L = 25$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm, Kieselgel, Akt. I, CCl_4).

1. 2-(*h*⁵-Cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-nickelacyclopentan (**3a**): Einwaage 513 mg (1.70 mmol) **2a** und 110 g (47.85 mmol) Natriumamalgam in 150 ml THF. Ausb. 297 mg (50%) dunkelgrünes **3a**, Schmp. 95°C. – MS (70 eV): *m/e* = 350 (90%, M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

C₂₀H₂₁NiP (350.9) Ber. C 68.45 H 5.99 Ni 16.73 Gef. C 68.96 H 6.44 Ni 16.26

2. 2-Carbonyl-2-(*h*⁵-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-ferracyclopentan (**3b**)

a) Aus **2b** und Natriumamalgam: Einwaage 820 mg (1.67 mmol) **2b** und 123 g (53.5 mmol) Natriumamalgam in 150 ml THF. Ausb. 333 mg (53%) braunes, kristallisiertes **3b**, Schmp. 89°C. – IR (*n*-Hexan): 1926 cm⁻¹ sst (C≡O). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 12.3 (d, ²J_{PC} = 11.9 Hz; PCC); 31.6 (d, ²J_{PC} = 13.8 Hz; PFeC); 36.0 (d, ²J_{PC} = 30.2 Hz; PCC); 82.7 (s, C₅H₅). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 376 (M⁺).

C₂₁H₂₁FeOP (376.2) Ber. C 67.04 H 5.63 Fe 14.84 a) Gef. C 67.12 H 5.67 Fe 14.49

b) Gef. C 66.88 H 5.56 Fe 14.53

b) Aus *h*⁵-C₅H₅(OC)₂FeBr (**1b**) und Ph₂P[CH₂]₃MgCl⁽¹⁴⁾: Zu einer Lösung von 1530 mg (5.33 mmol) frisch dargestelltem Ph₂P[CH₂]₃MgCl⁽¹⁴⁾ in 100 ml THF gibt man bei 65°C eine solche von 1369 mg (5.33 mmol) **1b** in 75 ml THF. Nach Beendigung der Gasentwicklung hält man die Temp. noch 6 h aufrecht, zieht anschließend das Solvens i. Vak. ab, extrahiert dreimal mit 30 ml *n*-Hexan und reinigt die bis zur Trockene eingeengten *n*-Hexan-Fractionen säulenchromatographisch wie bei a). Ausb. 373 mg (19%), Schmp. 89°C. – IR (*n*-Hexan): 1926 cm⁻¹ sst (C≡O). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 12.3 (d, ²J_{PC} = 11.9 Hz; PCC); 31.6 (d, ²J_{PC} = 13.8 Hz; PFeC); 36.0 (d, ²J_{PC} = 30.2 Hz; PCC); 82.7 (s, C₅H₅). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 376 (M⁺).

3. 2,2-Dicarbonyl-2-(*h*⁵-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-wolframacyclopentan (**3c**): Einwaage 920 mg (1.53 mmol) **2c** und 110 g (47.85 mmol) Natriumamalgam in 170 ml THF. Ausb. 481 mg (59%) gelbes **3c**, Schmp. 151°C. – IR (*n*-Hexan): 1943 sst, 1871 cm⁻¹ st (C≡O). – MS (70 eV): *m/e* = 532 (63%, M⁺, bez. auf ¹⁸⁴W).

C₂₂H₂₁O₂PW (532.2) Ber. C 49.65 H 3.98 W 34.54 Gef. C 50.01 H 3.89 W 34.79

III. Darstellung der cyclischen Sulfinato-Komplexe **4a, b**

Allgemeine Vorschrift: Bei –40°C läßt man ca. 0.5 mmol **3a, b** in 20 ml flüss. SO₂ reagieren. Nach Abdampfen des Solvens wird **4a, b** aus CHCl₃/*n*-Hexan umkristallisiert.

1. 2-(*h*⁵-Cyclopentadienyl)-3,3-diphenyl-1-thia-3-phospha-2-nickelacyclohexan-*S,S*-dioxid (**4a**): Einwaage 200 mg (0.56 mmol) **3a**. Ausb. 187 mg (80%) grasgrünes **4a**, Zers.-P. 230°C. – IR (KBr): 1170 sst [*v*_{as}(SO₂)], 1038 cm⁻¹ sst [*v*_s(SO₂)]. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 414 (M⁺).

C₂₀H₂₁NiO₂PS (414.9) Ber. C 57.89 H 5.06 Ni 14.14 S 7.72

Gef. C 57.96 H 4.87 Ni 13.73 S 7.93

2. 2-Carbonyl-2-(*h*⁵-cyclopentadienyl)-3,3-diphenyl-1-thia-3-phospha-2-ferracyclohexan-*S,S*-dioxid (**4b**): Einwaage 205 mg (0.54 mmol) **3b**. Ausb. 205 mg (85%) braunes **4b**, Schmp. 99°C (Zers.). – IR (CHCl₃): 1970 sst (C≡O); (KBr): 1171 st [*v*_{as}(SO₂)], 1038 cm⁻¹ sst [*v*_s(SO₂)]. – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 21.9 (s, PCC); 28.7 (d, ²J_{PC} = 29.1 Hz; PCC); 65.8 (s, S(O₂)C); 86.4 (s, C₅H₅). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 440 (M⁺).

C₂₁H₂₁FeO₃PS (440.3) Ber. C 57.29 H 4.81 Fe 12.68 S 7.28

Gef. C 57.51 H 4.93 Fe 12.24 S 7.02

- 1) XV. Mittel.: *E. Lindner, A. Rau* und *S. Hoehne*, *Angew. Chem.*, im Erscheinen; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., im Erscheinen.
- 2) *R. H. Grubbs* und *A. Miyashita*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7416 (1978).
- 3) *N. Calderon, J. P. Lawrence* und *E. A. Ofstead*, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 449 (1979).
- 4) *R. J. McKinney*, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* **1980**, 490.
- 5) *E. Lindner, G. von Au* und *H.-J. Eberle*, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1296 (1978).
- 6) *E. Lindner* und *H.-J. Eberle*, *Angew. Chem.* **92**, 70 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 73 (1980).
- 7) *E. Lindner* und *H.-J. Eberle*, *J. Organomet. Chem.* **191**, 143 (1980).
- 8) *E. Lindner, H.-J. Eberle* und *S. Hoehne*, *Chem. Ber.* **114**, 413 (1981).
- 9) *E. Lindner* und *G. von Au*, *Angew. Chem.* **92**, 843 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 824 (1980).
- 10) *E. Lindner* und *G. von Au*, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 1104 (1980).
- 11) *E. Lindner* und *G. von Au*, *J. Organomet. Chem.* **202**, 163 (1980).
- 12) *E. Lindner, G. Funk* und *S. Hoehne*, *Angew. Chem.* **91**, 569 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 535 (1979).
- 13) *E. Lindner, G. Funk* und *S. Hoehne*, *Chem. Ber.* **114**, 2465 (1981).
- 14) *S. O. Grim* und *R. C. Barth*, *J. Organomet. Chem.* **94**, 327 (1975).
- 15) *G. Vitzthum* und *E. Lindner*, *Angew. Chem.* **83**, 315 (1971); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **10**, 315 (1971).

[52/81]