

Synthese und dynamisches Verhalten von Pentamethylcyclopentadienylphosphanen

Peter Jutzi* und Hartmut Saleske

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 25. März 1983

Durch Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyl(Me_5cp)-lithium mit Halogenphosphanen werden die Me_5cp -Phosphate 1–5, 7, 8, 11, 12, 14, 15 und 19–24 hergestellt. Substitutionsreaktionen an den Me_5cp -Halogenphosphanen 7 und 14 führen zu den Me_5cp -Phosphanen 6, 9, 10, 13 und 16–18. Diese Moleküle besitzen eine fluktuierende Struktur aufgrund von 1,5-sigmatropen Umlagerungen der jeweiligen Phosphorgruppierung. Durch ^1H -NMR-Untersuchungen und Linienformanalysen wird gezeigt, daß die phosphorständigen Liganden die Geschwindigkeit dieser Umlagerungen drastisch beeinflussen (Aktivierungsenergien zwischen 5 und 31 kcal/mol).

Synthesis and Dynamic Behaviour of Pentamethylcyclopentadienylphosphanes

By reaction of pentamethylcyclopentadienyl(Me_5cp)-lithium with halogenophosphanes the Me_5cp -phosphanes 1–5, 7, 8, 11, 12, 14, 15, and 19–24 are synthesized. Substitution reactions with the Me_5cp -halogenophosphanes 7 and 14 lead to the Me_5cp -phosphanes 6, 9, 10, 13, and 16–18. These molecules possess a fluxional structure owing to 1,5-sigmatropic rearrangements of the particular phosphorus group. It is demonstrated by ^1H nmr investigations and lineshape analyses, that the ligands at phosphorus influence drastically the speed of these rearrangements (activation energies between 5 and 31 kcal/mol).

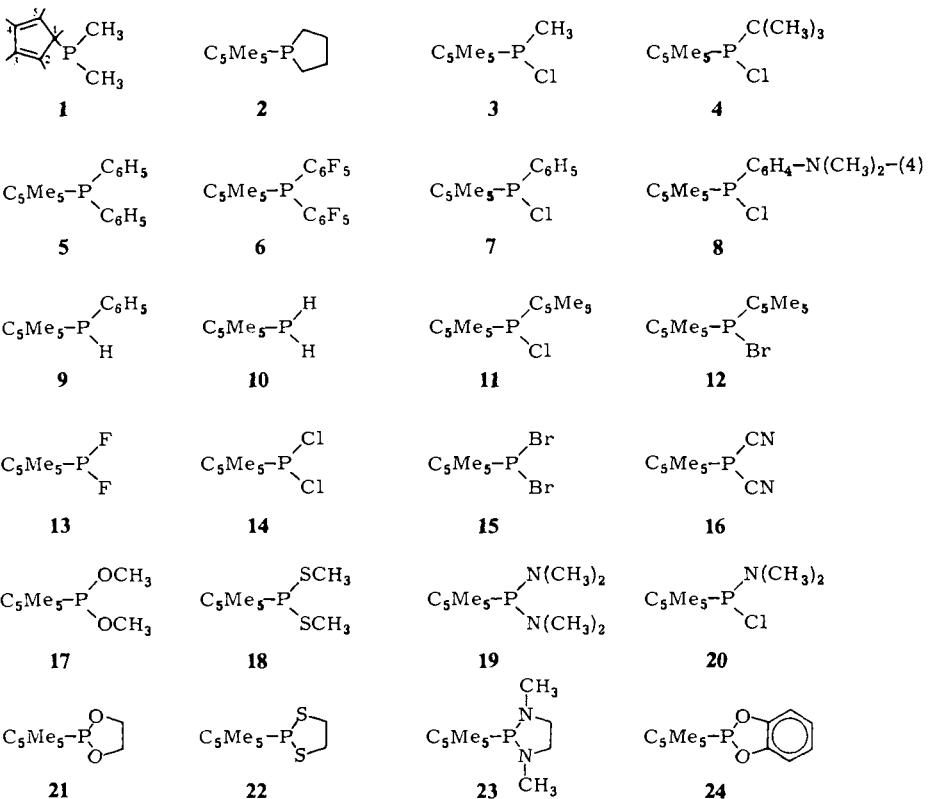
In den letzten Jahren hat sich herausgestellt, daß die Bindungsbeziehungen zwischen Hauptgruppenelementen und Cyclopentadienyl(Cp)-Systemen ähnlich vielseitig sein können wie diejenigen zwischen Übergangsmetallen und Cp-Systemen. Je nach Orbitalangebot am Hauptgruppenelement werden mono-, di-, tri- und pentahapto-Bindungen beobachtet^{1,2)}. Unter diesen Verbindungen interessieren h^1 -Cyclopentadienylverbindungen mit dem Hauptgruppenelement in Allylstellung des Cp-Systems einmal als präparativ-interessante Reagenzien zur schonenden Übertragung von Cp-Liganden^{3–5)}, zum anderen aber auch aufgrund ihres dynamischen Verhaltens, ausgelöst durch 1,5-sigmatrope Umlagerungen¹⁾.

Für das Studium der Moleküldynamik bieten Pentamethylcyclopentadienyl(Me_5cp)-Systeme gegenüber Cyclopentadienylverbindungen entscheidende Vorteile. So sind erstere thermisch vergleichsweise viel stabiler und zeigen keine Diels-Alder-Dimerisierungen oder Polymerisationsreaktionen. Weiterhin können HX-Eliminierungen aus Verbindungen des Typs $\text{C}_5\text{R}_4\text{HEIR}'_n\text{X}$ bei Me_5cp -Verbindungen nicht auftreten. Schließlich ist auch die Ausbildung von Isomeren mit der Elementgruppierung in Vinylstellung des Cyclopentadiensystems nicht möglich; derartige Isomere sind ebenfalls dynamische Moleküle und erschweren die Interpretation der dynamischen Phänomene.

Im Zusammenhang mit Arbeiten, in welchen wir erstmals den Einfluß der Elementständigen Liganden auf die Geschwindigkeit der sigmatropen Umlagerung von Elementgruppierungen systematisch untersuchen, haben wir eine Reihe von Me_5cp -Verbindungen mit drei-, vier und fünfbändigem Phosphor dargestellt⁶⁾.

Wir berichten hier über die Synthese und das dynamische Verhalten von vierundzwanzig ausgewählten Me_5cp -Phosphanen.

Einfache Cyclopentadienylphosphate sind bisher in der Literatur kaum beschrieben, da sie sich aufgrund ihrer thermischen Instabilität meistens einer Isolierung entziehen. *Kabachnik* und *Tsvetkov*⁷⁾ haben über die Synthese des Cyclopentadienyldibutoxyphosphans berichtet, welches aus einem Isomerengemisch mit vinylständigen Phosphorgruppen besteht. *Ebsworth* und Mitarbeiter⁸⁾ haben das Cp-Difluorphosphan als ein thermolabiles dynamisches Molekül mit allylständiger PF_2 -Gruppierung beschrieben, ohne nähere Angaben über Aktivierungsparameter zu machen. Ausführlicher haben sich *Mathey* und *Lampin* mit Cp-Phosphorverbindungen beschäftigt und dabei nur das thermolabile Cp-Diphenylphosphan mit vinylständiger Phosphorgruppierung eindeutig charakterisieren können⁹⁾. Wir konnten zeigen, daß Cyclopentadienylphosphate, die mit Trimethylsilylgruppen am Cyclopentadienring substituiert sind, thermisch wesentlich stabiler sind. Durch den Einbau von mehr als einer Trimethylsilylgruppe wird eine Dimethylphosphino-Gruppe in eine Vinylstellung des Cyclopentadiensystems gedrängt¹⁰⁾. Über die Synthese der ersten Me_5cp -Phosphate haben wir bereits kurz berichtet¹¹⁾. Einige weitere Vertreter aus dieser Verbindungsklasse sind kürzlich von *Cowley* und Mitarbeitern vorgestellt worden¹²⁾.



Synthese von Pentamethylcyclopentadienylphosphanen

Nach im Prinzip bekannten Syntheseverfahren wurden die Me_5cp -Phosphane **1**–**24** in guten Ausbeuten dargestellt. Durch Umsetzung von Me_5cp -Lithium mit entsprechenden Halogenphosphanen entstehen die Phosphane **1**–**5**, **7**, **8**, **11**, **12**, **15** und **19**–**24**; ausgehend vom Me_5cp -Dichlorphosphan **14** erhält man durch nucleophile Substitutionsreaktionen die Phosphane **6**, **10**, **13** und **16**–**18**, ausgehend vom Me_5cp -Phosphan **7** das Phosphan **9**.

Die thermische Stabilität der Phosphane **1**–**24** ist besonders erwähnenswert. Die Anfälligkeit dieser Verbindungen gegenüber Oxidation oder Hydrolyse ist mit derjenigen von anderen Organophosphanen vergleichbar.

^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren der Phosphane **1**–**24** sind im Experimenterteil tabellarisch zusammengefaßt. Die richtige Zuordnung der Signale für die cyclopentadienständigen Methylgruppen Me^1 , Me^2 , Me^3 , Me^4 , Me^5 in den Me_5cp -Phosphanen **1**–**24** ist insofern wichtig, als davon die mechanistische Interpretation der dynamischen Vorgänge in diesen Molekülen abhängt. Die Größenordnung der Absolutbeträge für die P–H-Kopplungen über ein oder mehrere Kohlenstoffatome ist für P-Allyl-Systeme aus der Literatur bekannt¹³); danach ergibt sich folgende charakteristische Abstufung für die Größe der Kopplungen: $^3J > ^2J > ^5J > ^4J$. Diese Befunde können auf Me_5cpPR_2 -Systeme übertragen werden. Nach entsprechender Zuordnung ergibt sich für die hier beschriebenen Me_5cp -Phosphane in den ^1H -NMR-Spektren folgende Abfolge der chemischen Verschiebungen für die cyclopentadienständigen Methylgruppen: $\delta\text{Me}^{2,5} > \delta\text{Me}^{3,4} > \delta\text{Me}^1$.

Moleküle der Struktur Me_5cpPR_2 besitzen eine senkrecht auf der Ringebene stehende und durch C-1 und den Mittelpunkt von C-3 und C-4 hindurchgehende Symmetrieebene. Die Methylgruppen Me^2 bis Me^5 sind damit NMR-spektroskopisch enantiotop. In achiralen oder nichtracemischen Solventien sind $\text{Me}^{2,5}$ und $\text{Me}^{3,4}$ isochron. Somit sind in den ^1H -NMR-Spektren für die ringständigen Methylgruppen Signale im Verhältnis 2:2:1 zu erwarten, sofern keine Signalüberlagerung auftritt (siehe Abb. 1). Moleküle der Struktur $\text{Me}_5\text{cpPR}^1\text{R}^2$ besitzen am Kohlenstoffatom C-1 ein prochirales Zentrum. Die dann diastereotopen Methylgruppen sind anisochron und anisogam. Somit sind in den ^1H -NMR-Spektren für die Methylgruppen Signale im Verhältnis 1:1:1:1 zu erwarten. Dies wird in Abb. 2 durch die Wiedergabe des ^1H -NMR-Spektrums von **9** (Cyclopentadien-Teil, ^{31}P -entkoppelt) verdeutlicht; die auftretenden Multipllettstrukturen werden durch Kopplungen zwischen den Methylgruppen verursacht.

Dynamische Phänomene in Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen beruhen auf [1,5]-sigmatropen Umlagerungen (1,2-Shifts), die bei gleichartig substituierten Cp-Systemen entartet sind¹¹). Kürzlich konnte am Beispiel eines chiralen Cp-Silans zudem gezeigt werden, daß derartige Umlagerungen unter Retention der Konfiguration am wandernden Element ablaufen¹⁴). Solche Prozesse sind nach den Woodward-Hoffmann-Regeln thermisch erlaubt¹⁵).

Zur Klärung des Umlagerungsmechanismus und zur Bestimmung der Aktivierungsparameter kann die Linienformanalyse herangezogen werden. Die dynamischen Vor-

gänge in den hier vorliegenden AA'BB'X-Systemen lassen sich auf einen Dreiseiten-
 Austausch in einem ABX-System reduzieren. Aus der Art der unsymmetrischen Ver-
 breiterung im ABX-Teil von temperaturabhängigen NMR-Spektren kann man auf den
 Umlagerungsmechanismus schließen¹⁾. Mit Hilfe von temperaturabhängig gemessenen
¹H-NMR-Spektren konnte für alle hier beschriebenen Me₅cp-Phosphane jeweils ein
 1,2-Shift der Phosphorgruppierung nachgewiesen werden. Die exakte Linienforma-
 nalyse wurde an ³¹P-entkoppelten ¹H-NMR-Spektren durchgeführt. Die Kopplungen der
 Protonen der Methylgruppen untereinander wurden als vernachlässigbar klein im Ver-
 hältnis zur temperaturabhängigen Signalveränderung angesehen.

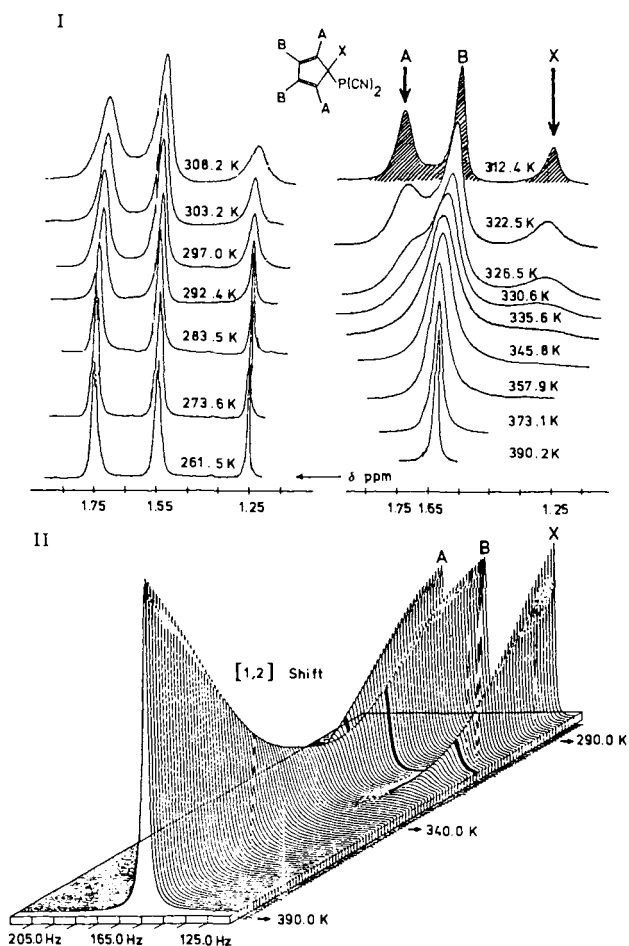


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren von **16**; I: experimentelle Spektren (³¹P-entkoppelt, in [D₈]Toluol; Cyclopentadien-Teil); II: berechnete Spektrenserie (1°-Schritte) für den [1,2]-Shift

Abb. 1 zeigt temperaturabhängig aufgenommene ^1H -NMR-Spektren des Me_5cp -Phosphans **16** neben theoretisch berechneten Spektren nach der Linienformanalyse. Ein Vergleich der Spektren bei 312.4 K (experimentell) und 312 K (berechnet) zeigt die relative Dominanz des B-Teils der olefinischen Methylgruppen und dementsprechend eine Verbreiterung des AX-Teils. Dieses Erscheinungsbild ist für [1,5]-sigmatrope Umlagerungen in einem Cyclopentadiensystem charakteristisch.

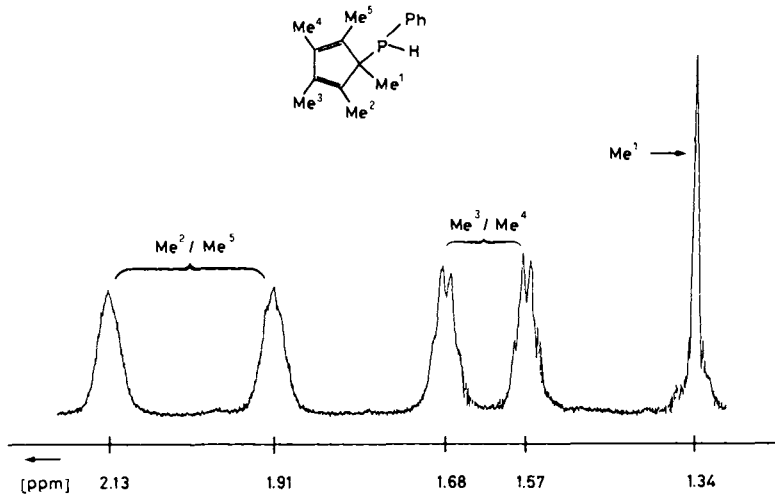


Abb. 2. Gespreiztes ^1H -NMR-Spektrum von **9** (Cyclopentadien-Teil, ^{31}P -entkoppelt)

Für die Phosphane **1–24** wurden mit Hilfe der Linienformanalyse und eines Auswertungsprogramms die in Tab. 1 aufgeführten Aktivierungsparameter ermittelt. Diese Daten zeigen sehr deutlich, daß die phosphorständigen Liganden einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der sigmatropen Umlagerungen der Phosphorgruppierung haben. Die Aktivierungsenergien (E_A) erreichen Werte zwischen etwa 5 und 31 kcal/mol.

Eine einfache, alle Ligandeneffekte erklärende Interpretation bereitet zunächst Schwierigkeiten, jedoch lassen sich bei bestimmten Ligandentypen Zusammenhänge erkennen. Vergleicht man die Verbindungen **1** und **2** bzw. **3** und **4**, so stellt man fest, daß eine Verlängerung der Kohlenstoffkette im Alkyliganden (Substitution von H gegen CH_3 oder CH_2) zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie für die sigmatrope Umlagerung führt. Eine Substitution von Alkyl- oder Arylliganden durch ein Halogenatom bewirkt eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie, wie ein Vergleich der Verbindungen **1 3 14**, **5 7 14** und **11 14** zeigt. Der unterschiedliche Effekt von Halogen- und Pseudohalogenliganden kommt beim Vergleich von **16 13 14 15** und **11 12** zum Ausdruck; in der Reihenfolge $\text{CN} \sim \text{F}$, Cl , Br beobachtet man eine merkliche Erniedrigung der Aktivierungsenergie. Einen analogen Effekt beobachtet man bei Ligandensystemen mit Elementen der 6. Hauptgruppe: bei den vergleichbaren Verbindungen **17 18** und **21 22** erniedrigt sich die Aktivierungsenergie beim Übergang von den Sauerstoff- zu den Schwefel-haltigen Systemen. Der Effekt der Verknüpfung der P-ständigen Liganden zu Fünfringsystemen zeigt sich beim Vergleich von **17 21**, **18 22** und besonders deutlich

von **19 23**; wird den P-ständigen Liganden durch den Ringschluß zwangsläufig eine bestimmte Konformation aufgezwungen, beobachtet man vergleichsweise niedrige Aktivierungsenergien. Besonders auffallend ist die hohe Barriere für die sigmatropen Umlagerungen im Pentamethylcyclopentadienylphosphan (**10**).

Tab. 1. E_A -, ΔG^\ddagger -, ΔH^\ddagger - und ΔS^\ddagger -Werte (nach Arrhenius) für den 1,2-Shift in den Pentamethylcyclopentadienylphosphanen **1–24** (ermittelt aus den ^1H -DNMR-Spektren; Lösungsmittel $[\text{D}_8]\text{Toluol}$)

Verbindung	E_A [kcal/mol]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/Grad · mol]
1	23.0 ± 0.5	22.4	22.4	-0.1 ± 0.4
2	27.4 ± 1.2	22.3	26.8	15.3 ± 1.9
3	16.4 ± 1.1	16.9	15.8	-3.8 ± 3.2
4	21.3 ± 1.5	18.3	20.7	8.2 ± 4.2
5	24.3 ± 1.0	22.2	23.7	5.1 ± 2.2
6	17.2 ± 3.2	20.7	16.6	-13.8 ± 3.2
7	13.4 ± 2.9	16.8	12.9	-13.3 ± 9.0
8	13.8 ± 1.2	16.7	13.2	-11.8 ± 3.9
9	16.5 ± 2.3	19.8	15.9	-12.9 ± 6.4
10	31.3 ± 1.8	24.1	30.7	22.4 ± 1.3
11	16.1 ± 0.8	15.7	15.5	-0.6 ± 2.6
12	14.2 ± 0.8	14.8	13.6	-4.3 ± 2.7
13	16.0 ± 0.7	12.6	15.4	9.3 ± 2.7
14	12.0 ± 1.6	12.2	11.4	-2.7 ± 6.6
15	5.2 ± 3.1	13.9	4.6	-31.3 ± 13.4
16	16.4 ± 0.3	16.5	15.8	-2.6 ± 0.5
17	21.2 ± 0.4	15.6	20.6	17.0 ± 0.8
18	17.5 ± 1.3	16.8	16.9	0.6 ± 3.9
19	19.0 ± 1.2	16.2	18.4	7.2 ± 3.7
20	20.0 ± 1.3	16.2	19.4	10.7 ± 4.2
21	16.3 ± 1.6	10.5	15.7	17.3 ± 6.8
22	15.2 ± 0.5	14.2	14.6	1.4 ± 1.7
23	6.2 ± 0.6	10.0	5.6	-14.7 ± 2.5
24	12.3 ± 0.8	10.4	11.7	4.5 ± 3.1

In den ^1H -NMR-Spektren aller hier beschriebenen Me_5cp -Phosphane bleiben die Kopplungen zwischen den Protonen der cyclopentadienständigen Methylgruppen und dem jeweiligen Phosphoratom in den untersuchten Temperaturbereichen erhalten, was intramolekulare synchrone Umlagerungsprozesse bestätigt. Hierfür sprechen auch die in den meisten Fällen gefundenen niedrigen oder negativen Aktivierungsentropien.

Die ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **1–24** entsprechen der Erwartung. Eine Korrelation der chemischen Verschiebungen mit der Geschwindigkeit der sigmatropen Umlagerungen ist nicht möglich.






Über eine quantitative Analyse der Ligandeneffekte auf der Basis eines MO-Modells wird an anderer Stelle berichtet¹⁶⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (N₂ oder Ar) ausgeführt. C,H,N-Bestimmungen: Mikrolaboratorien des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg und der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld;

Tab. 2. Experimentelle und analytische Daten zu den Verbindungen 1–5, 7, 8, 14, 15, 19–24

Me ₅ C ₅ Li g [mmol]	Edukt	Produkt	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	Ausb. g [%]
5.36 [37.7]	(CH ₃) ₂ PCl	1		46/0.01	5.77 [78]
4.54 [31.9]	 PCl	2		72/0.01	6.60 [93]
5.62 [39.5]	CH ₃ PCl ₂	3		45/0.01	7.45 [87]
7.00 [49.2]	(CH ₃) ₃ CPCl ₂	4		73/0.01	11.30 [89]
4.53 [31.9]	(C ₆ H ₅) ₂ PCl	5	55	137/0.01	9.10 [89]
3.66 [25.5]	C ₆ H ₅ PCl ₂	7		105/0.01	6.11 [86]
5.05 [35.5]	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ PCl ₂	8		140/4 · 10 ⁻⁵	9.14 [81]
18.0 [127.0]	PCl ₃	14	20	74/0.01	26.80 [89]
3.55 [25.0]	PBr ₃	15	53	97/0.07	6.77 [83]
5.25 [36.9]	[(CH ₃) ₂ N] ₂ PCl	19		64/0.01	8.45 [90]
4.02 [28.3]	(CH ₃) ₂ NPCl ₂	20	53	78/0.05	6.05 [87]
5.73 [40.3]	 PCl	21	55	73/0.01	7.57 [83]
3.63 [25.5]	 PCl	22		121/0.01	5.34 [81]
4.54 [31.9]	 PCl	23		84/0.01	6.44 [80]
4.82 [33.9]	 PCl	24	104	110/0.01	8.28 [89]

Verb.	Summenformel (Molmasse)	C		H		Cl, N		Molmasse [MS]
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1	C ₁₂ H ₂₁ P (196.3)	73.44	73.29	10.79	10.72			196
2	C ₁₄ H ₂₃ P (222.3)	75.64	75.69	10.43	10.38			222
3	C ₁₁ H ₁₈ ClP (216.7)	60.97	60.92	8.37	8.27	Cl 16.36	16.2	216
4	C ₁₄ H ₂₄ ClP (258.8)	64.98	64.93	9.35	9.34	Cl 13.70	13.6	258
5	C ₂₂ H ₂₅ P (320.4)	82.47	82.46	7.87	7.83			320
7	C ₁₆ H ₂₀ ClP (278.8)	68.94	68.87	7.23	7.19	Cl 12.72	12.7	278
8	C ₁₈ H ₂₁ ClNP (317.8)	68.03	67.97	6.66	6.55	Cl 11.16	11.0	317
						N 4.41	4.38	
14	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₂ P (237.1)	50.66	50.56	6.38	6.34	Cl 29.90	29.8	236
15	C ₁₀ H ₁₅ Br ₂ P (326.0)	36.84	36.73	4.64	4.69	Br 49.02	49.1	326
19	C ₁₄ H ₂₇ N ₂ P (254.4)	66.11	66.03	10.70	10.42	N 11.01	11.10	254
20	C ₁₂ H ₂₁ ClNP (245.7)	58.65	58.58	8.61	8.54	Cl 14.43	14.5	245
						N 6.00	5.92	
21	C ₁₂ H ₁₉ O ₂ P (226.3)	63.70	63.61	8.46	8.39			226
22	C ₁₂ H ₁₉ PS ₂ (258.4)	55.78	55.69	7.41	7.36			258
23	C ₁₄ H ₂₅ N ₂ P (252.3)	66.64	66.52	9.99	9.81	N 11.10	11.02	252
24	C ₁₆ H ₁₉ O ₂ P (274.3)	70.06	70.20	6.98	6.96			274

Schmelzpunktbest.: Mettler FP 61; Schwefel- und Halogenanalysen: Verbrennungsgerät Heraeus Mikro-K und Titration nach Schöniger; Massenspektren: MAT-SM 1 BH Varian und Finnegan MAT-311 A; IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 und 598; Kernresonanzspektren: Varian T 60, Varian XL 100, Bruker WH 90, Varian EM 360 L, Varian FT 80 A; Numerische Auswertung: ISODIA (Isotopenverteilung in der Massenspektrometrie); LAOCOON III (gekoppelte Spinsysteme), SIMPEL (Aktivierungsparameter nach Arrhenius und Eyring), EXCH 10 (Linienformanalyse), Rechenzentrum der Universität Würzburg (TR-440) und der Universität Bielefeld (TR 440). IR- und Massenspektren der Verbindungen 1 – 24 können beim Autor angefordert werden.

Dimethyl(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (1), 1-(Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phospholan (2), Chlor(methyl)(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (3), (tert-Butyl)chlor(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (4), Diphenyl(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (5), Chlor(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phenylphosphan (7), Chlor[4-(dimethylamino)phenyl](pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (8), Dichlor(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (14), Dibrom(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (15), Bis(dimethylamino)(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (19), Chlor(dimethylamino)(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (20), 2-(Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,3,2-dioxaphospholan (21), 2-(Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,3,2-dithiaphospholan (22), 1,3-Dimethyl-2-(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,3,2-diazaphospholan (23) und 2-(Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,3,2-benzodioxaphosphol (24), siehe Tabellen 2 und 4.

Allgemeine Vorschrift: Stöchiometrische Mengen der Edukte werden in Diethylether gelöst und bei 0°C zu einer Suspension von $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ in Ether, hergestellt aus $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}^{17}$ und *n*-Butyllithium, zuge tropft. Nach 1stdg. Rückflußkochen wird das ausgefallene LiCl abgetrennt, der Ether wird abgezogen. Die Isolierung und Reinigung der Produkte erfolgt durch fraktionierende Destillation und/oder Umkristallisation aus *n*-Hexan.

Tab. 3. Experimentelle und analytische Daten zu den Verbindungen 6, 10, 13, 16 – 18

Edukt 14 g [mmol]	Reagenz/Solvens	Produkt	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	Ausb. g [%]
4.24 [17.9]	$\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr/THF}$	6	91	–	7.70 [86]
13.10 [55.3]	$\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$	10		83/8.5	8.28 [89]
2.37 [10.0]	NaF/Sulfolan	13		38/0.3	1.77 [87]
3.56 [15.0]	AgCN/Benzol	16	74	82/0.01	3.10 [95]
5.82 [24.6]	$\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$	17		57/0.01	5.00 [89]
4.50 [19.0]	$\text{CH}_3\text{SH/Pyridin}$	18		84/0.01	4.80 [97]

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analysen				Molmasse [MS]
		C		H		
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
6	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{F}_{10}\text{P}$ (500.3)	52.81	52.79	3.02	2.98	500
10	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{P}$ (168.2)	71.40	71.67	10.19	10.23	168
13	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{P}$ (204.2)	58.82	58.47	7.41	7.36	204
16^{a)}	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{P}$ (218.2)	66.04	66.01	6.93	6.95	218
17	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (228.3)	63.14	63.07	9.27	9.22	228
18	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{PS}_2$ (260.4)	55.35	55.39	8.13	8.18	260

^{a)} N: Ber. 12.84 Gef. 12.79.

Tab. 4. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen 1 - 24**)

Verb.	^1H -NMR Lösungsmittel und Erläute- rungen (s. Fußnote*)	Temp. K	δMe^1	J_{PH}	$\delta\text{Me}^{3,4}$	$^5J_{\text{PH}}$	$\delta\text{Me}^{2,5}$	$^4J_{\text{PH}}$	$\delta\text{P-R}$	J_{PH}	^{31}P -NMR Lösungs- mittel und Temp.	δP
1	a	309.2	1.13 d	14.3 $\tau = 1.0$		1.78 $\tau = 1.1$			PCH ₃ : 0.74 d	0.5	[D ₈]T 309.2	22.96
	[D ₈]T, a, b	453.2	R		1.66 s	$\tau = 14.0$				0.75 d		
	[D ₈]T, a, b	309.2	1.13	$\tau = 0.6$	1.74 $\tau = 1.2$		1.77 $\tau = 7.8$			0.90	5.0	
2	[D ₈]T, a	447.8	R		1.74 [12H] $\tau = 10.4$							
	[D ₈]T, a	309.2	1.19 d	14.4	1.73 d	5.0	1.81		PCH ₂ : 1.18 - 1.62 m		C ₆ D ₆ 309.2	8.20
3	[D ₈]T, a	450.9			1.58 [15H] $\tau = 10.4$					1.18 - 1.62 m		
	C ₄ Cl ₆ , a	413.2			1.64 d [15H] $J = 3.4$				PCH ₃ : 1.04 d	11.0	C ₆ D ₆ 309.2	129.98
4	[D ₈]T, a, b	267.0	1.35		1.62		1.78			1.03		
	[D ₈]T, a, b	411.5			1.68		1.83			1.02		
	[D ₈]T, a	309.2	1.23 d	14.3	1.69 [15H]		1.83		PCCCH ₃ : 1.04 d	12.5		
	[D ₈]T, a	416.5			1.65		1.97					
5	[D ₈]T, a	416.5			1.82 [15H] $J = 3.25$					1.04 d		
	[D ₈]T, a	309.2	1.41 d	16.8	1.49 d	1.0	1.62 d	1.0	PC ₆ H ₅ : 8.13 - 6.90 m		C ₆ D ₆ 309.2	14.82
	[D ₈]T, a	453.9			1.54 [15H] $\tau = 5.4$					8.13 - 6.90 m		
	CH ₂ Cl ₂ , a	228.2	1.40 d	16.9	1.52 [12H]					7.83 - 6.90 m		
6, d	CH ₂ Cl ₂ , a	309.2	1.38 d	16.6	1.53 [12H]					7.83 - 6.90 m		
	[D ₈]T, a, b, c	309.2	1.50	$\tau = 1.0$	1.42 $\tau = 2.2$		1.76 $\tau = 2.3$				C ₆ D ₆ 309.2	12.79 qu
	[D ₈]T, a, b, c	444.8			1.61 [15H] $\tau = 5.4$							$J_{\text{PF}} = 20.5$

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verb.	¹ H-NMR Lösungsmittel und Erläute- rungen (s. Fußnote*)	Temp. K	ΔMe ¹	³ J _{PH}	ΔMe ^{3,4}	⁵ J _{PH}	ΔMe ^{2,5}	⁴ J _{PH}	ΔP-R	J _{PH}	³¹ P-NMR Lösungs- mittel und Temp.	δP
7	[D ₈]T, a	267.0	1.35 d	12.2	1.26 1.39 d 1.57 d [15H] J = 3.6	4.0	1.65 1.88		PC ₆ H ₅ : 6.90–7.17 m		C ₆ D ₆ 309.2	124.20
8	[D ₈]T, a [D ₈]T, a	394.2 276.9	1.48 d	10.3	1.65 d 2.00	3.5	1.65 2.00		PC ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ : 6.25–6.47 m, H-meta J = 0.95 7.19–7.41, H-ortho J = 7.75		[D ₈]T 309.2	122.22
9	[D ₈]T, a	393.3	1.34 d	15.9	1.57 1.68 d	2.76	1.91 2.13		PH: 4.21 d J = 198 PC ₆ H ₅ : 7.16 m [5H]		[D ₈]T 311.2	-25.8 dq J _{PH} = 198.6 J _{PCH₃} : 15.9
10	[D ₈]T, a, b	372.1	1.36	τ = 2.4	1.63 τ = 5.0 1.71 τ = 5.0	5.0	1.94 τ = 5.2 2.11 τ = 5.2					
11	[D ₈]T, a	309.2	1.10 d	10.3	1.70 d	2.0	1.82		PH: 2.82 d J = 182		C ₆ D ₆ 309.2	-99.7 t J _{PH} = 181.9
12	[D ₈]T, a	391.2	1.15	τ = 2.4	1.82	τ = 3.0	1.87				C ₆ D ₆ 311.2	166.42
13, e	[D ₈]T, a	238.7	1.27 d	15.6	1.49 d	3.1	1.64 s 1.85					
14	[D ₈]T, a	415.5	1.29 d	15.8	1.63 d [30H] J = 3.4		1.79 ^{b,c}				[D ₈]T 311.2	168.1
15	[D ₈]T, a	221.2	1.40 d	5.2	1.49 d	3.2	1.65 1.88				C ₆ D ₆ 309.2	159.51 t J = 115.9
16	[D ₈]T, a	379.1	1.23 ^{b,c}		1.62 d [30H] J = 3.5						[D ₈]T 309.2	126.30
17	[D ₈]T, a	222.4	1.40 d	5.2	1.64 ^{b,c}						C ₆ D ₆ 309.2	120.49
18	[D ₈]T, a	338.7	1.40 d	5.2	1.69 dt [15H] J _{PH} = 2.3; J _{PH} = 1.0						[D ₈]T 309.2	126.30
19	[D ₈]T, a	309.2	1.48 d	5.2	1.68 d [15H] J = 3.0						[D ₈]T 309.2	126.30
20	[D ₈]T, a	215.4	1.40 d	5.2	1.48 d	8.7	1.76 d				C ₆ D ₆ 309.2	120.49
21	[D ₈]T, a	309.2	1.67 d J = 3.1		1.67 d J = 3.1						C ₆ D ₆ 309.2	120.49
22	[D ₈]T, a, b	192.5	1.56		1.39		1.80				C ₆ D ₆ 309.2	120.49

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verb. und Erläuterungen (s. Fußnote*)	¹ H-NMR Lösungsmittel Temp. K		δMe ¹	³ J _{PH}	δMe ^{3,4}	⁵ J _{PH}	δMe ^{2,5}	⁴ J _{PH}	δP-R	J _{PH}	³¹ P-NMR Lösungsmittel und Temp.	δP
	16	17										
16	[D ₈]T, a	261.5	1.24 d	10.6	1.55 d	6.4	1.75				C ₆ D ₆ 309.2	62.96
17	[D ₈]T, a	390.2			1.57 d [15H] J = 3.6							
	[D ₈]T, a	240.2	1.38 d	5.8	1.77 d	4.1	1.94 m		POCH ₃ ; 3.35 d J = 11.9		[D ₈]T 309.2	177.69
18	[D ₈]T, a	383.2			1.72 d [15H] J = 2.0							
	[D ₈]T, a	269.2	1.92 d	15.2	1.33 d	0.2	1.74		PSCH ₃ ; 2.02 d J = 13.2		[D ₈]T 309.2	124.94
19	[D ₈]T, a	412.5			1.74 d [15H] J = 3.5							
	[D ₈]T, a	275.8	1.24 d	19.6	1.75 d	1.0	1.93		PNCH ₃ ; 2.62 d J = 8.4		C ₆ H ₆ 309.2	126.54
20	[D ₈]T, a	384.2			1.73 d [15H] J = 3.7							
	[D ₈]T, a	221.2	1.27 d	6.6	1.64 d	3.9	1.82		PNCH ₃ ; 2.53 d J = 11.8		C ₆ D ₆ 309.2	144.32
21	[D ₈]T, a	392.2			1.67 d	3.0	1.97					
	[D ₈]T, a	199.4	1.06 d	2.0	1.72 d [15H] J = 3.1				POCH ₂ ; 3.23-4.13 m		C ₆ H ₆ 309.2	158.15
22	[D ₈]T, a	309.2			1.79 d	4.6	2.34 d	0.7				
	[D ₈]T, a, b	243.3	1.14		1.77 d [15H] J = 1.4		2.00		PSCH ₂ ; 2.42-2.97 m 2.57-3.07 m		[D ₈]T 309.2	69.38
23	[D ₈]T, a	338.3			1.71							
	[D ₈]T, a	192.5			1.71 d J = 2.5				PNCH ₃ ; 2.59 d J = 12.3 PNCH ₂ ; 2.45-3.35 m		C ₆ H ₆ 309.2	147.09
24	[D ₈]T, a	309.2			1.81 [15H] τ = 7.2							
	[D ₈]T, a	199.4	1.03	2.5	1.73 d [15H] J = 2.8		2.05 d	1.0	POC ₆ H ₄ ; 6.70-7.15 m		C ₆ H ₆ 309.2	144.74
	[D ₈]T, a	309.2			1.67 d	6.0						
	[D ₈]T, a	309.2			1.72 d [15H] J = 1.9							

*) Intensitäten in eckigen Klammern, δ in ppm, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, qu = Quintett, dq = Dublett von Quartetts; m = Multiplett; τ = Halbwertsbreite in Hz; Kopplungen J in Hz; R = Signal im Untergrundaussehen; T = Toluol; a = TMS intern; b = ³¹P-entkoppelt; c = ¹⁹F-entkoppelt; d = ¹⁹F-NMR [C₆D₆; CFC₃ ext., ¹H-entkoppelt, 309.2 K]; δ = -125.72 (m, 2 F, F-ortho); J = 20.5; δ = -151.76 (m, 1 F, F-para); δ = -162.00 (m, 2 F, F-meta); e = ¹⁹F-NMR; δ = -75.66 d, J_{PF} = 1159 Hz; ³¹P-NMR: H₃PO₄ ext., ¹H-entkoppelt.

Bis(pentafluorphenyl)(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (6), (*Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (10)*, *Diffluor(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (13)*, *Dicyan(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (16)*, *Dimethoxy(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (17)* und *Bis(methylthio)(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (18)* siehe Tabellen 3 und 4.

Reaktionsführung: Verb. 6: Nach Zutropfen der Grignardlösung unter Eiskühlung wird destillativ aufgearbeitet. Verb. 10: Bei -78°C wird 14 zu LiAlH_4 in Et_2O gegeben, nach hydrolytischer Aufarbeitung wird die Etherphase fraktionierend destilliert. Verb. 13: Die Reagentien setzt man 20 h bei 150°C um und arbeitet destillativ auf. Verb. 16: Man erhitzt die Reagentien 20 h rückfließend unter Lichtausschluß und arbeitet destillativ auf. Verb. 17: Bei -78°C wird 14 zu NaOCH_3 in CH_3OH gegeben, zur Aufarbeitung wird fraktionierend destilliert. Verb. 18: 14 wird in CH_2Cl_2 vorgelegt und CH_3SH in Pyridin zugetropft; destillative Aufarbeitung.

(*Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phenylphosphan (9)*, siehe Tab. 4: Zu 1.00 g (26.3 mmol) LiAlH_4 in 100 ml Diethylether werden bei -10°C 6.10 g (21.9 mmol) 7 in 100 ml Diethylether getropft. Nach Zersetzung mit 5 ml H_2O (O_2 -frei) wird über Na_2SO_4 getrocknet und fraktionierend destilliert. Ausb. 4.87 g (91%) 9 mit Sdp. $80^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{P}$ (244.3) Ber. C 78.66 H 8.66 Gef. C 78.59 H 8.54 Molmasse 244 (MS)

Chlorbis(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (11) und *Brombis(pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)phosphan (12)*, siehe Tab. 4: 29.6 g (208 mmol) $\text{Me}_2\text{C}_2\text{Li}$ und 100 mmol PCl_3 werden drei Tage in Methylcyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Analog werden 18.3 g (129 mmol) $\text{Me}_2\text{C}_2\text{Li}$ mit 60 mmol PBr_3 umgesetzt. Die Verbindungen 11 und 12 werden zunächst durch Hochvakuumdestillation von höhermolekularen Nebenprodukten abgetrennt und anschließend mehrmals bei -78°C aus *n*-Hexan umkristallisiert.

11: Schmp. 91°C , Sdp. $86-90^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ Torr; Ausb. 13.3 g (38%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ClP}$ (336.9) Ber. C 71.31 H 8.96 Cl 10.52
Gef. C 70.99 H 8.91 Cl 10.5 Molmasse 336 (MS)

12: Schmp. 68°C , Sdp. $86-91^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ Torr; Ausb. 7.6 g (31%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{BrP}$ (381.4) Ber. C 62.99 H 7.93 Br 20.95
Gef. C 62.87 H 7.89 Br 20.9 Molmasse 382 (MS)

- 1) N. M. Sergeyew in *Progress in Nuclear-Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 9, Part 3, S. 71, Pergamon, Oxford 1973.
- 2) P. Jutzi, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **26**, 422 (1978).
- 3) P. Jutzi und A. Seufert, *Angew. Chem.* **88**, 333 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 295 (1976); *Angew. Chem.* **89**, 339 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 330 (1977).
- 4) P. Jutzi und M. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 1228 (1974).
- 5) P. Jutzi, M. Kuhn und F. Herzog, *Chem. Ber.* **108**, 2439 (1975).
- 6) Dissertation H. Saleske, Univ. Würzburg 1983.
- 7) M. J. Kabachnik und E. N. Tsvetkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **117**, 817 (1957) [*Chem. Abstr.* **52**, 8070c (1958)].
- 8) J. E. Bentham, E. V. A. Ebsworth, H. Moretto und D. W. H. Rankin, *Angew. Chem.* **84**, 683 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 640 (1972).
- 9) F. Mathey und J. P. Lampin, *Tetrahedron* **31**, 2685 (1975).
- 10) P. Jutzi und H. Saleske, *Chem. Ber.* **110**, 1269 (1977).
- 11) P. Jutzi, H. Saleske und D. Nadler, *J. Organomet. Chem.* **118**, C 8 (1976).
- 12) S. G. Baxter, A. H. Cowley und S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5572 (1981).
- 13) G. Mavel und R. Mankovski-Favelier, *J. Chem. Phys.* **64**, 1808 (1967).
- 14) A. Bonny, R. D. Holmes-Smith, G. Hunter und S. R. Stobart, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1855 (1982).
- 15) J. Dalton und C. A. McAuliffe, *J. Organomet. Chem.* **32**, 1431 (1971).
- 16) W. Schoeller, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 17) F. X. Kohl und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **243**, 119 (1983).

[110/83]