

Synthese von Bis(cyclopentadienyl)-1-metalla-3-phosphaindenen (M = Titan, Zirkonium)

Paul Binger*^a, Bruno Biedenbach^a, Richard Mynott^a und Manfred Regitz^b

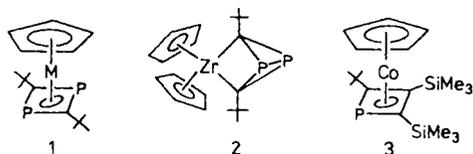
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^b,
Erwin-Schrödinger-Str., D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 10. März 1988

Synthesis of Bis(cyclopentadienyl)-1-metalla-3-phosphaindenes (M = Titanium, Zirconium)

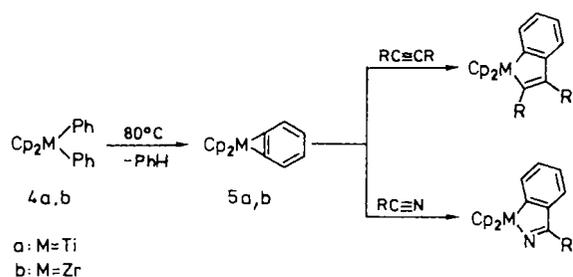
The title compounds **7a, b** were synthesised by heating the bis(cyclopentadienyl)diphenylmetal complexes **4a, b** to 80°C in the presence of an excess of 2-*tert*-butyl-1-phosphaacetylene (**6**). The structure of **7a, b** was determined by spectroscopic methods.

λ^3 -Phosphaalkine, vordergründig mehr den Nitrilen als den Alkinen verwandt, zeigen gleichwohl eine Reaktivität, die der von Alkinen ähnlich ist¹. Zum Beispiel gehen sie in der Koordinationssphäre so unterschiedlicher Metalle wie Cobalt, Rhodium oder Zirkonium bereitwillig Cyclodimerisierung ein, ein Verhalten, das von Alkinen, nicht jedoch von Nitrilen bekannt ist². Mit Cobalt oder Rhodium als Zentralatom entstehen die entsprechenden (1,3-Diphosphacyclobutadien)metall-Komplexe **1**³; mit Zirkonium werden dagegen unter Ringverengung (1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butandiyl)-metall-Verbindungen, z. B. **2**, gebildet⁴. Auch eine Codimerisierung zwischen Bis(trimethylsilyl)acetylen und *tert*-Butylphosphaacetylen an (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(ethen)cobalt zu dem (Monophosphacyclobutadien)cobalt-Komplex **3** ist bekannt⁵.



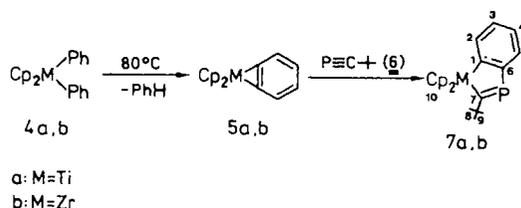
Die überraschende Bildung des Zirkoniumkomplexes **2**, verbunden mit dem noch ungewissen Verlauf dieser Cyclodimerisierung, veranlaßte uns, eine Codimerisierung zwischen Alkinen und Phosphaalkinen in Gegenwart der koordinativ ungesättigten Metallverbindungen Titanocen und Zirconocen zu untersuchen. Interessant war zunächst die Struktur der entstehenden Metallverbindungen.

Als Ausgangsmaterialien boten sich vor allem die aus Bis(cyclopentadienyl)diphenylmetall (M = Ti, Zr; **4a, b**) durch Erhitzen leicht zugänglichen Dehydrobenzolmetallkomplexe **5a**^(6a) und **5b**^(6b)



an, die mit Alkinen⁷ und auch mit Nitrilen⁸) zu den entsprechenden 1-Metallacyclopentadien- bzw. 1-Metalla-2-azacyclopentadien-Derivaten reagieren.

Erhitzt man eine Lösung von **4a** oder **4b** in *n*-Heptan mit überschüssigem 2-*tert*-Butyl-1-phosphaacetylen (**6**) mehrere Stunden auf 80°C, so erhält man die Kupplungsprodukte **7a** oder **7b** in 62proz. (**7a**) bzw. 86proz. (**7b**) Ausbeute. Die neuen 1-Metalla-3-phosphainden-Derivate fallen als rote (**7a**) bzw. gelbe (**7b**) mikrokristalline Pulver an, deren Struktur anhand ihrer spektroskopischen Eigenschaften ermittelt wurde.

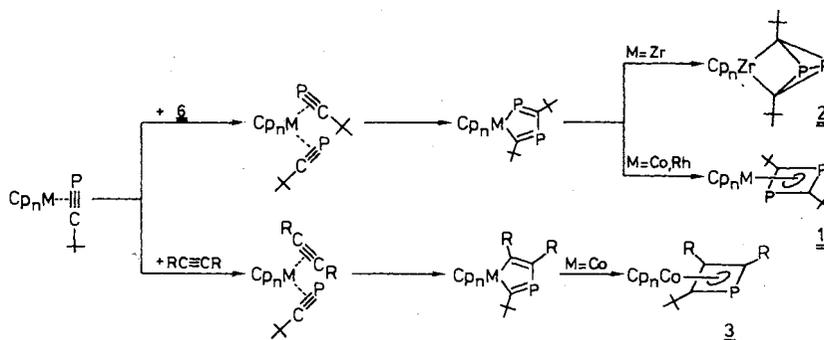


7a und **7b** weisen in ihren Massenspektren die erwarteten Molekülmassen auf. Die ³¹P-NMR-Signallagen von 170 bzw. 186 ppm befinden sich im Erwartungsbereich für λ^3 -Phosphaalkene⁹, liefern aber auch ein erstes Indiz, daß der Phosphor nicht unmittelbar an das Metall gebunden ist. Hierfür wäre ein Signal um ca. $\delta = 500$ zu erwarten^{9,10}.

Den endgültigen Beweis für die angegebenen Strukturen liefern die ¹³C-NMR-Spektren von **7a** und **7b**. Die Zuordnung der Signale für C-2 bis C-6 wurde durch ein 2D-¹³C,¹H-NMR-korreliertes Spektrum, optimiert für Fernkopplungen ^{*J*}_(C,H)¹¹, vorgenommen. Die weiteren ¹³C-Daten (siehe exp. Teil) sind mit den vorgeschlagenen Strukturen gut vereinbar. Besonders bemerkenswert sind die ^{*J*}_(P,C)-Werte für C-5 mit 46.8 (**7a**) bzw. 52.2 Hz (**7b**), während zwischen C-1 und dem Phosphor keine Kopplung beobachtet wird. Dies hängt mit der besonders starken Abhängigkeit der ^{*J*}_(P,C)-Werte von der Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor bei Phosphaalkenen zusammen¹².

Die hier vorgestellten 1-Metalla-3-phosphacyclopentadien-Derivate **7a** und **7b** sind die ersten Vertreter einer Verbindungsklasse, die höchstwahrscheinlich bei allen Cyclooligomerisierungsreaktionen mit Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre eines Metalls als Zwischenprodukte eine wesentlichen Rolle spielen (siehe Schema). Sie konnten aber bisher weder bei den Cyclodimerisierungen noch bei den Cyclocodimerisierungen von **6** zu den Metallkomplexen **1**, **2** oder **3** nachgewiesen werden. Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang besonders die Strukturunterschiede der beiden Zirkoniumkomplexe **2** und **7b**, wobei zu vermuten ist, daß **2** aus energetischen Gründen (Aufhebung der P=C-Doppelbindungen zu Gunsten von C-P- und P-P-Einfachbindungen) entsteht.

Die Regioselektivität der Codimerisierung zu **7a, b** ist konträr zur Selektivität bei entsprechenden Reaktionen mit Nitrilen⁸.



Grund hierfür ist sicherlich die entgegengesetzte Polarisierung in den Edukten Nitril und Phosphaalkin¹³.

Wir danken der *Stiftung Volkswagen-Werk* für die freundlich gewährte Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — MS¹⁴: Varian CH-5 bei 70 eV. — ¹H-NMR: Bruker AM 200 (interner Standard TMS). — ¹³C-NMR: Bruker WM 300 (interner Standard TMS). — ³¹P-NMR: Bruker AL 200 (externer Standard H₃PO₄). — Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: Diphenyltitanocen¹⁵, Diphenylzirkocen¹⁶, 2-*tert*-Butyl-1-phosphaacetylen (**6**)¹⁷.

2-*tert*-Butyl-1,1-bis(η⁵-cyclopentadienyl)-1-titana-3-phosphainden (**7a**): 1.66 g (5.0 mmol) **4a** werden in 80 ml *n*-Heptan suspendiert und 0.80 g (8.0 mmol) **6** zugegeben. Die Mischung wird 8 h auf 70°C erhitzt. Zersetzungsprodukte werden durch Filtration der heißen Suspension über Celit abgetrennt. Das dunkelrote Filtrat wird bei 10⁻² Torr zur Trockne eingengt. Das zurückbleibende rote Pulver wird zweimal mit je 8 ml -78°C kaltem *n*-Heptan gewaschen und bei 10⁻³ Torr getrocknet; 1.11 g (62%) **7a**, Zers.-P. 107°C. — MS: *m/z* (%) = 354 (32, M⁺ für ⁴⁸Ti); 297 (43, M⁺ - *t*Bu); 254 (100, Cp₂TiC₆H₄); 178 (45, Cp₂Ti); 113 (41, CpTi). — ³¹P-NMR (C₆D₆, 32.4 MHz): δ = 170.4 (s). — ¹H-NMR (C₆D₆, 200 Hz): δ = 6.47 (m, 2-H); 6.98 (m, 3-, 4-H); 7.41 (m, J_{HP} = 10.8 Hz, 5-H); 1.32 (d, J_{HP} = 1.3, 9-H); 5.64 (s, 10-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 185.6 (J_{CP} ≈ 0 Hz, C-1); 135.2 (J_{CH} = 154; J_{CP} = 1.9, C-2); 127.0 (J_{CH} = 152, J_{CP} = 3.9, C-3); 124.3 (J_{CH} = 160, J_{CP} = 14.3, C-4); 136.5 (J_{CH} = 156, J_{CP} = 46.8, C-5); 124.9 (J_{CP} = 23.3, C-6); 303.2 (J_{CP} = 60.2, C-7); 48.7 (J_{CP} = 17.4, C-8); 36.8 (J_{CH} = 126, J_{CP} = 17.2, C-9); 112.9 (J_{CH} = 175, C-10).

C₂₁H₂₃PTi (354.3) Ber. C 71.19 H 6.54 P 8.74 Ti 13.52
Gef. C 70.33 H 6.67 P 8.59 Ti 13.48

2-*tert*-Butyl-1,1-bis(η⁵-cyclopentadienyl)-1-zirkona-3-phosphainden (**7b**): 1.38 g (3.7 mmol) **4b** werden in 80 ml *n*-Heptan suspendiert und 0.60 g (6.0 mmol) **6** zugegeben. Dann wird 8 h auf 80°C erhitzt. Aus der gelben Lösung fällt beim Abkühlen **7b** als gelbes Pulver teilweise aus. Man engt die Suspension bei 10⁻² Torr zur Trockne ein, wäscht den Rückstand zweimal mit je 10 ml -78°C kaltem *n*-Heptan und trocknet bei 10⁻³ Torr; zurück bleiben 1.27 g (86%) **7b** als leuchtend gelbes Pulver vom Zers.-P. 127°C. — MS: *m/z* (%) = 396 (35, M⁺ für ⁹⁰Zr); 339 (18, M⁺ - *t*Bu); 296 (100, Cp₂ZrC₆H₄); 220 (30, Cp₂Zr). — ³¹P-NMR (C₆D₆, 32.4 MHz): δ = 186.3 (s). — ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 7.1 (m, 2- bis 4-H); 7.51 (m, J_{HP} = 12.7 Hz, 5-H); 1.40 (d, J_{HP} = 1.5, 9-H); 5.64 (s, 10-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 175.1 (J_{CP} ≈ 0 Hz, C-1);

137.0 (J_{CH} = 157; J_{CP} = 1.3, C-2); 128.3 (J_{CH} = 155; J_{CP} = 2.8, C-3); 126.5 (J_{CH} = 158, J_{CP} = 16.1, C-4); 140.3 (J_{CH} = 156; J_{CP} = 52.2, C-5); 121.1 (J_{CP} = 35.2, C-6); 293.5 (J_{CP} = 75.5, C-7); 47.1 (J_{PC} = 17.2, C-8); 35.8 (J_{CH} = 126; J_{CP} = 16.3, C-9); 110.1 (J_{CH} = 173, C-10).

C₂₁H₂₃PZr (397.6) Ber. C 63.44 H 5.83 P 7.79 Zr 22.94
Gef. C 63.38 H 5.87 P 7.76 Zr 22.83

CAS-Registry-Nummern

4a: 1273-09-2 / **4b**: 51177-89-0 / **6**: 78129-68-7 / **7a**: 114581-54-3 / **7b**: 114581-55-4

- M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- A. Efraty, *Chem. Rev.* **77** (1977) 691.
- ^{3a} P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **98** (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 644. — ^{3b} P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 637. — ^{3c} P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 737.
- P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 764.
- P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) C35.
- ^{6a} Ti: J. Dvorak, R. J. O'Brien, W. Santo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 411. — ^{6b} Zr: G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **134** (1977) 189; K. Kropp, G. Erker, *Organometallics* **1** (1982) 1246.
- ^{7a} Ti: H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968) 750; J. Mattia, M. B. Humphrey, R. G. Rogers, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3257; M. D. Rausch, E. A. Mintz, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) 65. — ^{7b} Zr: S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7411.
- S. L. Buchwald, A. Sayers, B. T. Watson, J. C. Dewan, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 3245.
- S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **29** (1986) 73.
- D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, V. Hofmockel, S. Quashie, A. L. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1687.
- ^{11a} A. A. Maudsley, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **50** (1977) 368. — ^{11b} Für Korrelation über ¹³J_(CH) siehe A. Bax, *Top. Carbon-13-NMR Spectr.* **4** (1984) 197; G. A. Morris, *Magn. Resonance Chem.* **24** (1986) 371.
- L. D. Quinn in *Phosphorus-31-NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade, L. D. Quinn Eds.), S. 394, Verlag Chemie, Weinheim 1987.
- J. B. Robert, H. Marsmann, J. Absar, J. R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3320.
- D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek, W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- L. Summers, R. H. Uloth, A. Holms, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1954) 3604.
- E. Samuel, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6263; siehe auch Lit.^{6b}
- G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 16; optimierte Vorschrift: W. Rösch, V. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1645.

[60/88]