

Kurzmitteilung / Short Communication

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXXV¹⁾

Synthese eines Diphoshamolybdacyclopentens durch Alkin-Insertion in die P–P-Bindung eines Diphoshamolybdacyclopropan

Ekkehard Lindner* und Maria Heckmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 30. März 1991

Key Words: P–P bond / Alkyne insertion / Diphoshamolybdacyclopentene

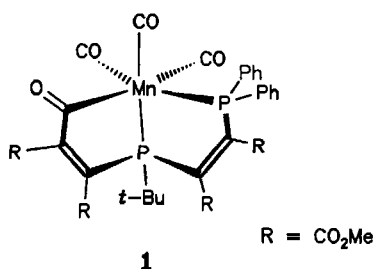
Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties, Reactions, LXXV¹⁾. – Synthesis of a Diphoshamolybdacyclopentene by Alkyne Insertion into the P–P Bond of a Diphoshamolybdacyclopropane

Insertion of the alkyne $RC\equiv CR$ ($R = CO_2Me$) into the P–P bond of the diphoshamolybdacyclopropane $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mo-PPh_2-PAr$ (**2**) [$Ar = 2,4,6-(tBu)_3C_6H_2$] results in the formation of the thermally and kinetically stable diphosha-

molybdacyclopentene $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mo-PPh_2-RC=CR-PAr$ (**3**), which is characterized on the basis of mass, IR, $^{31}P\{^1H\}$ -, 1H -, and $^{13}C\{^1H\}$ -NMR spectra.

Die P–S-Funktion eignet sich für metallinduzierte Cyclocotrimisierungen mit Alkinen²⁾. Ausgehend von z. B. $(OC)_4Mn-S=PR_2$ erhält man über die Zwischenstufen Thiophosphametallacyclopentadien und Manganabicycloheptadien durch oxidativen bzw. hydrolytischen Abbau von letzterem, regiospezifisch substituierte Thiophene bzw. Furane³⁾. Formaler Ersatz des Schwefels in $(OC)_4Mn-S=PR_2$ ³⁾ durch eine isolobale PR-Einheit liefert die inzwischen gut untersuchten dreigliedrigen Heterocyclen $(OC)_4Mn-PR^1-PR^2$ ⁴⁾, von denen mit Molybdän⁵⁾ und Cobalt⁶⁾ im Ringgerüst Röntgenstrukturanalysen vorliegen. Da R_2P-S - und PR_2-PR^1 -haltige Systeme ähnliche Strukturmerkmale aufweisen, lag es nahe, auch das Verhalten von Diphosphametallacyclopropanen gegenüber Alkinen zu untersuchen.

Bei der Einwirkung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester auf $(OC)_4Mn-PPh_2-P(tBu)$ wurde überraschenderweise der Bicyclus **1** isoliert, von dem eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt wurde⁷⁾.

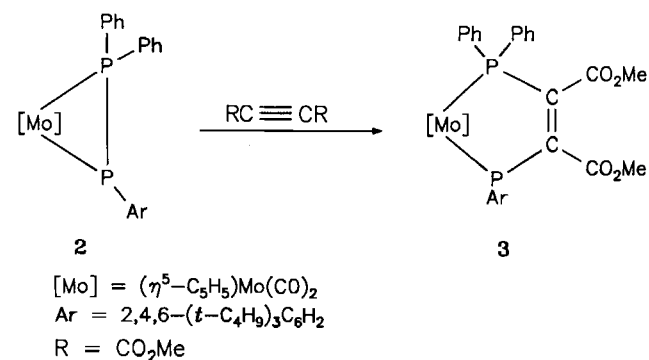


Vermutlich tritt intermediär das Diphoshamanganacyclopenten $(OC)_4Mn-PPh_2-CR=CR-P(tBu)$ auf, das sich jedoch unter Beteiligung eines CO-Liganden und eines weiteren Alkinmoleküls sofort zum Endprodukt **1** umwandelt. Durch Verwendung des sterisch belasteten Diphoshamolybdacyclopropan **2** bleibt die Umsetzung tatsächlich auf der Stufe des Diphoshamolybdacyclopentenes **3**

stehen, das im IR-Spektrum, wie in demjenigen der Ausgangsverbindung **2**⁹⁾, zwei intensive Absorptionen für terminale $C\equiv O$ -Valenzschwingungen aufweist. Die $C=C$ -Bindung in **3** gibt sich im IR-Spektrum (CH_2Cl_2) durch eine Bande bei 1661 cm^{-1} zu erkennen.

Bei der beschriebenen Reaktion handelt es sich um die bisher noch wenig beobachtete Einschlebung eines Alkins in eine P–P-Bindung^{8–10)} (vgl. Schema 1). Die Zusammensetzung der intensiv violetten, thermisch und kinetisch sehr stabilen Verbindung **2** ergibt sich aus dem Felddesorptions-Massenspektrum.

Schema 1



Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , $20^\circ C$) zeigt **3** zwei Doublets, wobei dasjenige bei höherem Feld dem Phosphoratome der P–Ar-Gruppe entspricht. Die gegenüber **2** ($J_{PP} = 566\text{ Hz}$)⁹⁾ sehr viel kleinere Kopplungskonstante $^2J_{PP} = 20.3\text{ Hz}$ ist ein Beleg für den P–P-Bindungsbruch unter gleichzeitiger Insertion des Alkins. Dagegen beobachtet man bei $(OC)_4Mn-S=PR_2$ Alkin-Insertion bevorzugt in die Mn–P-, unter bestimmten Umständen auch in die Mn–S-Bindung³⁾. Führt man die gleiche Messung bei $-30^\circ C$

durch, so verbreitert sich das bei höherem Feld befindliche Dublett, welches bei -80°C schließlich in zwei weitere Signalsätze aufgespalten wird. Dies spricht für dynamisches Verhalten des Moleküls **3**, wobei sich der Ar-Substituent in *cis*- oder *trans*-Position zum C_5H_5 -Ring befinden kann. Bei -80°C ist der *cis/trans*-Wechsel so langsam auf der NMR-Zeitskala, daß beide Varianten beobachtet werden können.

Im Unterschied zum Edukt **2** sind die Protonen der *tert*-Butylgruppen im Arylrest wegen gehinderter Rotation nicht mehr äquivalent. Deshalb tritt im ^1H -NMR-Spektrum von **3** für jeden *t*Bu-Rest ein Signal auf. Ähnlich verhalten sich die C-Atome in den *t*Bu-Substituenten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **3**. Außerdem sind die beiden Resonanzen der C-Atome einer der beiden *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen durch ^{31}P -Kopplung zu einem Dublett aufgespalten.

Wir danken der Volkswagen-Stiftung, dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon durchgeführt. Als hochwirksamer Absorber zur Reinigung des Argons diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel¹¹⁾. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Argon-gesättigt.

IR: FT-Spektrometer Bruker IFS 48. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WP 80 (32.391 MHz, ext. Standard 85proz. $\text{H}_3\text{PO}_4/[\text{D}_6]$ -Aceton). — ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AC 80 (Meßfrequenz 80.13 bzw. 20.15 MHz; int. Standard TMS). — MS (FD): Finnigan MAT 711 A (8 kV, 50°C). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000.

2,2-Dicarbonyl-2-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-3-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1 λ^4 ,3-diphospha-2-molybda-4-cyclopenten-4,5-dicarbon säure-dimethylester (**3**): Zu einer Lösung von 237.5 mg (0.35 mmol) **2**⁵⁾ in 200 ml *n*-Hexan gibt man einen ca. dreifachen Überschuß Acetylendicarbon säure-dimethylester (163.4 mg, 1.15 mmol) und läßt 4 d bei 20°C rühren. Danach wird die Lösung i. Vak. auf

ca. die Hälfte des Volumens eingeeengt, wobei **3** als tiefviolett Pulver ausfällt. Nach Filtrieren (D 3) wird **3** mehrmals mit ca. 20 ml *n*-Hexan gewaschen. Ausb. 180.9 mg (63%), Schmp. 163.1°C . — IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1961, 1887$ ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1721 ($\text{C}=\text{O}$). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 85.1$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 20.3$ Hz, PPh_2), 45.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 20.3$ Hz, PAr). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (s, 9H, 2-*t*Bu), 1.38 (s, 9H, 6-*t*Bu), 1.69 (s, 9H, 4-*t*Bu), 3.09 (s, 3H, OCH_3), 3.35 (s, 3H, OCH_3), 5.09 (s, 5H, C_5H_5), $7.26-7.84$ [m, 12H, Ph, (*t*Bu) $_3\text{C}_6\text{H}_2$]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.12$ [s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.90 [d, $^4J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.29 [s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.81 [s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 38.93 [d, $^3J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 40.87 [s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 50.53 (s, OCH_3), 51.13 (s, OCH_3), 120.62 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, *m*-C, Ar), 124.69 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, *p*-C, Ar), 126.27 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, *o*-C, Ar), 127.13 [d, $^3J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, *m*-C, Ph(A)], 127.63 [d, $^3J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, *m*-C, Ph(B)], 129.01 [d, $^4J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, *p*-C, Ph(A)], 130.05 [d, $^4J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, *p*-C, Ph(B)], 130.92 [d, $^2J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, *o*-C, Ph(A)], 135.67 [d, $^2J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, *o*-C, Ph(B)], 131.91 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 16.9$, $^3J_{\text{PC}} = 4.03$ Hz, *i*-C, Ar), 140.19 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 44.3$, $^3J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, *i*-C, Ph), 159.19 (d, $^1J_{\text{PC}} = 36.7$ Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{C}$), 159.38 (d, $^1J_{\text{PC}} = 33.4$ Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{C}$). — MS (FD): $m/z = 822$ [M^+ , bez. auf ^{98}Mo].

$\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{MoO}_6\text{P}_2$ (820.8) Ber. C 62.92 H 6.14 Mo 11.69
Gef. C 63.21 H 5.98 Mo 11.24

CAS-Registry-Nummern

2: 118657-71-9 / **3**: 134152-73-1 / $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$: 762-42-5

¹⁾ LXXIV. Mitteilung: E. Lindner, T. Funk, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

²⁾ E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **39** (1986) 237.

³⁾ E. Lindner, V. Käss, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **101** (1989) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 448; E. Lindner, V. Käss, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 783.

⁴⁾ E. Lindner, E. Ossig, M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.* **379** (1989) 107.

⁵⁾ E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **122** (1989) 823.

⁶⁾ E. Lindner, T. Funk, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.

⁷⁾ E. Lindner, M. Darmuth, Publikation in Vorbereitung.

⁸⁾ M. Koenig, M. Gouygou, R. El Ouattib, G. Etemad-Moghadam, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **49/50** (1990) 305.

⁹⁾ W.-W. du Mont, R. Hensel, W. McFarlane, I. J. Colquhoun, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *Chem. Ber.* **122** (1989) 37.

¹⁰⁾ E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Organometallics* **10** (1991) 10.

¹¹⁾ H. L. Kraus, *Nachr. Chem. Tech.* **16** (1968) 260.

[146/91]