

**Preliminary communication**

**ZUR SYNTHESE THERMISCH STABILER PENTAMETHYLCYCLO-  
 PENTADIENYLSUBSTITUIERTER PHOSPHORVERBINDUNGEN**

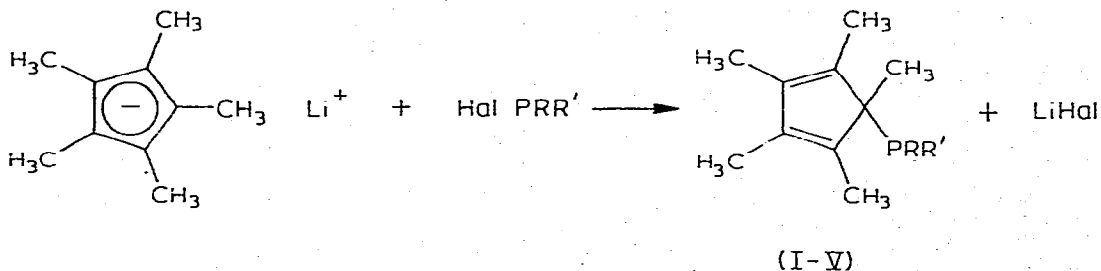
PETER JUTZI\*, HARTMUT SALESKE und DORIS NADLER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-8700 Würzburg, Am Hubland  
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. Juli 1976)

Cyclopentadienylphosphane sind aufgrund ihrer fluktuierenden Struktur von besonderem Interesse. Einige wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse sind zwar schon bekannt [1—4], sie erweisen sich aber als thermisch äusserst instabil und deshalb nur schlecht geeignet zum Studium dynamischer Prozesse. Wir konnten nun zeigen, dass sich der Ersatz aller H-Atome am Cp-Ring gegen Methylgruppen insofern sehr vorteilhaft auswirkt, als (1) thermisch äusserst stabile Moleküle entstehen, (2) die Variationsbreite der Liganden am Phosphor sehr gross ist und (3) das dynamische Verhalten aufgrund entarteter, sigmatroper Umlagerungen sehr übersichtlich erscheint und durch die Methylgruppen kaum beeinflusst wird.

Durch Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit entsprechenden Halogenphosphanen in Diäthyläther haben wir bisher die Pentamethylcyclopentadienylphosphane I—V in guten Ausbeuten hergestellt. Nukleophile Substitutionen am Phosphor führen zu weiteren Cp-Phosphanen: Zur Synthese



des Pentamethylcyclopentadienylphosphans VI haben wir  $\text{LiAlH}_4$  in Diäthyläther langsam mit IV umgesetzt; Reaktion von IV mit NaF in Sulfolan führt in hoher Ausbeute zum Pentamethylcyclopentadienyldifluorphosphan VII. Die Verbindungen I—VII sind farblose, luftempfindliche, aber thermisch äusserst stabile Flüssigkeiten bzw. Feststoffe (siehe Tabelle 1).

Zur Untersuchung des Ligandeneinflusses auf die fluktuierende Struktur haben uns auch Derivate mit vierbindigem Phosphor interessiert: Bei der Um-

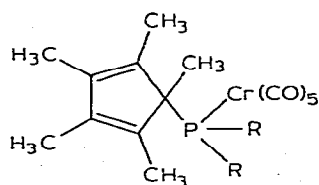
TABELLE 1

## DATEN ZU DEN PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLPHOSPHANEN I—VII

R	R'	Kp. (°C/Torr)	Reaktions- zeit (h)	Reaktions- temperatur (°C)	Ausbeute (%)	<sup>31</sup> P-NMR <sup>a</sup>	Analyse (Gef. (ber.)) (%)	
							C	H
I	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	73/0.01	12	25	85	-163.9	64.32 (64.98)	9.24 (9.35)
II	CH <sub>3</sub>	46/0.01	12 1	25 34	59	+23.0	73.06 (73.44)	10.71 (10.79)
III	CH <sub>3</sub>	45/0.01	12	25	84	-130.0	60.89 (60.97)	8.55 (8.37)
IV	Cl	74/0.01	12	25	84	-125.5	50.56 (50.66)	6.83 (6.38)
V	Br	97/0.07	12	25	75	-120.5	36.54 (36.84)	4.93 (4.64)
VI	H	91/16	24 1	0 34	86	+99.7 T J(P-H) 183 Hz	72.08 (71.40)	10.34 (10.19)
VII	F	38/0.3	4 24	100 150	74	-159.5 <sup>b</sup> J(P-F) 1160 Hz	59.37 (58.28)	7.66 (7.41)

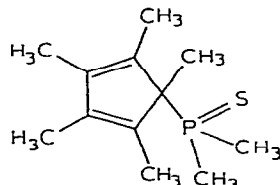
<sup>a</sup>δ (ppm) gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext., <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelt. <sup>b</sup><sup>19</sup>F-NMR: δ (ppm) gegen CFCl<sub>3</sub> ext., <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelt: 75.7 D, J(F-P) 1160 Hz.

setzung von IV bzw. VI (mit (CO)<sub>5</sub>Cr·THF entstehen die Chrom-Komplexe VIII bzw. IX in Form luftstabiler, hellgelber Kristalle; Verbindung II reagiert mit S<sub>8</sub> in Benzol zum Phosphansulfid X und mit CH<sub>3</sub>J in Diäthyläther zum Phosphoniumsalz XI (siehe Tabelle 2).

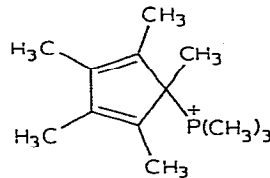


(VIII) R = Cl

(IX) R = H



(X)



(XI)

TABELLE 2

## DATEN ZU DEN VERBINDUNGEN VIII—XI

	Fp. (°C)	Reaktions- zeit (h)	Reaktions- temperatur (°C)	Ausbeute (%)	<sup>31</sup> P-NMR <sup>a</sup>	Analyse (Gef. (ber.)) (%)	
						C	H
VIII	32 Zers.	12	25	93	-222.5	42.22 (41.98)	3.77 (3.52)
IX	60 Zers.	12	25	93	+14.9	49.45 (50.01)	4.96 (4.76)
X	141	1	25	82	-45.7	62.85 (63.12)	9.04 (9.27)
XI	231 Zers.	1	0	100	-30.7	45.59 (46.17)	6.93 (7.15)

<sup>a</sup>δ (ppm) gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext., <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelt.

TABELLE 3

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN VON I–XI,  $\delta$  (ppm) GEGEN TMSi, KOPPLUNGEN IN Hz; GEMESSEN BEI 35°C

I	P–CH <sub>3</sub> : 1.01 D (9), <sup>3</sup> J(H–P) 12.5; Cp–CH <sub>3</sub> : 1.34 D (3), <sup>3</sup> J(H–P) 14.2; 1.83 S (6), 1.92 S (3), 1.98 S (3)
II	P–CH <sub>3</sub> : 0.77 D (6), <sup>2</sup> J(H–P) 5; Cp–CH <sub>3</sub> : 1.18 D (3), <sup>3</sup> J(H–P) 14.2; 1.82 S (12)
III	P–CH <sub>3</sub> : 1.09 D (3), <sup>2</sup> J(H–P) 11; Cp–CH <sub>3</sub> : 1.39 D (3), <sup>3</sup> J(H–P) 13; 1.62–1.94 M (12)
IV	Cp–CH <sub>3</sub> : 1.83 D, J(H–P) 3
V	Cp–CH <sub>3</sub> : 1.86 D, J(H–P) 3
VI	P–H: 2.82 D (2), <sup>1</sup> J(H–P) 183; Cp–CH <sub>3</sub> : 1.16 D (3), <sup>3</sup> J(H–P) 10, 180 S (6), 189 S (6)
VII	Cp–CH <sub>3</sub> : 1.78 breit
VIII	Cp–CH <sub>3</sub> : 1.69 D (3), <sup>3</sup> J(H–P) 15; 1.95 D (6), <sup>4</sup> J(H–P) 7; 2.06 D (6), <sup>5</sup> J(H–P) 2.5
IX	P–H: 3.89 D (2), <sup>1</sup> J(H–P) 308.3; Cp–CH <sub>3</sub> : 0.98 D (3), <sup>3</sup> J(H–P) 12.2; 1.56 S (6); 1.64 D (6), J(H–P) 4.5
X	P–CH <sub>3</sub> : 1.44 D (6), <sup>2</sup> J(H–P) 12.5; Cp–CH <sub>3</sub> : 1.37 D (3), <sup>3</sup> J(H–P) 18.7; 1.81 D (6), J(H–P) 3.7; 1.95 S (6)
XI	P–CH <sub>3</sub> : 2.02 D (9), <sup>2</sup> J(H–P) 13.2; Cp–CH <sub>3</sub> : 1.51 D (3), <sup>3</sup> J(H–P) 19.5; 1.86 S (6); 1.91 S (6)

Die Struktur der Verbindungen I–XI ist durch Analysen, <sup>31</sup>P-, <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Daten (Tabelle 1, 2, 3) sowie durch Massenspektren gesichert. Für die Geschwindigkeit der sigmatropen Umlagerungen der Phosphorliganden ergibt sich folgende qualitative Abstufung: V ~ IV > VII > III > I > II > X > VI. Die Verbindungen VIII, IX und XI sind bis zu ihren Zersetzungspunkten als statische Moleküle anzusehen. Das dynamische Verhalten wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben.

Vorversuche zeigen, dass auch andere *h*<sup>1</sup>-Cp-Element-Verbindungen durch den Einbau ringständiger Methylgruppen thermisch wesentlich stabiler werden\*.

## Dank

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

## Literatur

- 1 J.E. Bentham, E.V.A. Ebsworth, H. Moretto und D.W.H. Rankin, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 683; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 640.
- 2 M.J. Kabachnik und E.N. Tsvetkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 30 (1960) 3227.
- 3 F. Mathey und J.P. Lampin, *Tetrahedron*, 31 (1975) 685.
- 4 H. Saleske, Diplomarbeit Universität Würzburg 1975.
- 5 P. Jutzi und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1228.
- 6 B. Lockmann und Th. Onak, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 2552.

\*So erweisen sich z.B. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>AsCl<sub>2</sub> [5] und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BCl<sub>2</sub> [6] als äusserst thermolabil, während (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>AsCl<sub>2</sub> (Fp. 102°C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) 2.13 ppm, S) und (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>BCl<sub>2</sub> [Kp. 41°C/0.5 Torr; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) 1.8 ppm S; <sup>11</sup>B-NMR (gegen BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>):  $\delta$  -59.9 ppm) bis über 100°C stabil sind.