

Preliminary communication

---

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE PHOSPHANE, ARSANE UND STIBANE

XXV\*.  $C_5H_5(CO)_2[P(OMe)_3]M$ -SUBSTITUIERTE DIOXAPHOSPHOLANE UND DIOXARSOLANE; STEREOCHEMISCHE EVIDENZ FÜR DEN INTERMOLEKULAREN ABLAUF EINER ISOMERISIERUNG UNTER METHYLGRUPPENVERSCHIEBUNG

WOLFGANG MALISCH\* und ANGELIKA MEYER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. Juni 1980)

Summary

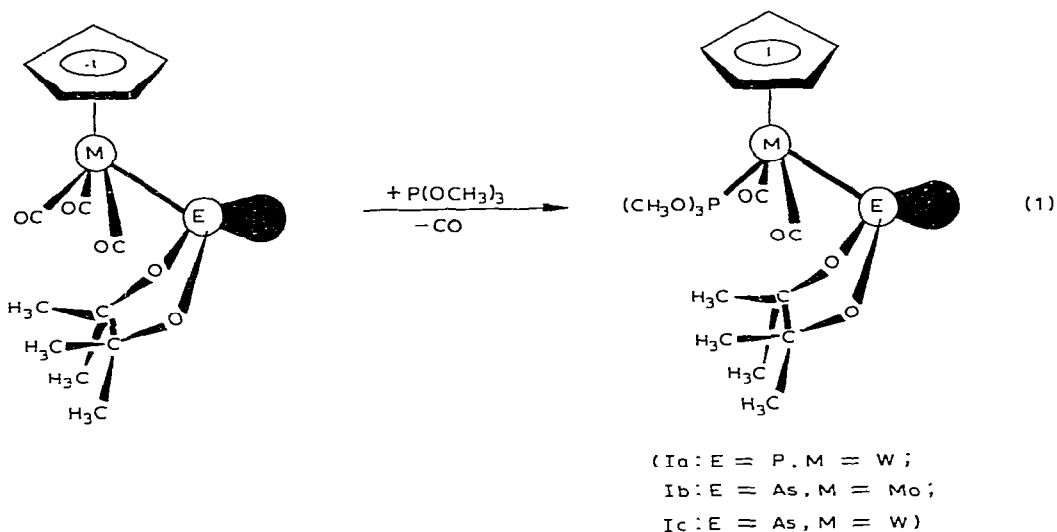
2- $C_5H_5(CO)_2[P(OMe)_3]Mo(W)$ -substituted 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxarsolanes and -dioxaphospholanes (Ia—Ic) are obtained from  $C_5H_5(CO)_3M$  derivatives via  $CO/P(OMe)_3$  exchange. In all cases the phosphite ligand appears *trans* to the  $\sigma$ -bonded arsenic heterocycle, which prefers a conformation with the transition metal group in an axial position. The dioxaphospholane-metal (Ia) undergoes isomerization with alkyl migration at 0°C, which due to stereochemical reasons can only occur by an intermolecular mechanism.

---

Übergangsmetallierte Arsane und Stibane des Typs  $C_5H_5(CO)_2[P(OMe)_3]M-EMe_2$  zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Isomerisierung unter Alkylgruppenwanderung [2]. Wir haben nun erstmals  $(MeO)_3P$ -substituierte Übergangsmetaldioxaphospholane und -dioxarsolane in unsere Studien mit einbezogen, weil diese bei analogem Isomerisierungsverhalten einen zweifelsfreien Nachweis zugunsten des intermolekularen Alkylgruppentransfers liefern sollten. Darüberhinaus interessiert die Frage, ob der Übergangsmetallsubstituent, wie dies für die  $Cp(CO)_2Fe$ - und  $Cp(CO)_3W(Mo)$ -Derivate nachgewiesen wurde, eine axiale Position am Heterocyclus einnimmt [3–5], oder ob die Einführung des räumlich anspruchsvolleren Phosphitliganden die Metallgruppierung in die äquatoriale Stellung zwingt.

Umsetzung der  $Cp(CO)_3M$ -Dioxarsolane bzw. -Dioxaphospholane mit  $(MeO)_3P$  in Benzol führt zum Ersatz von CO in *trans*-Stellung zum

\*XXIV. Mitteilung, vgl. Ref. 1.



$\sigma$ -gebundenen P(As)-Liganden. Quantitativer Austausch erfordert in der Reihe P—W (0°C, 10 h), Mo—As (25°C, 24 h) und W—As (50°C, 24 h) zunehmende thermische Aktivierung (Gl. 1). Ia wird als braungelbes Pulver erhalten, Ib und Ic in Form gelber Kristalle.

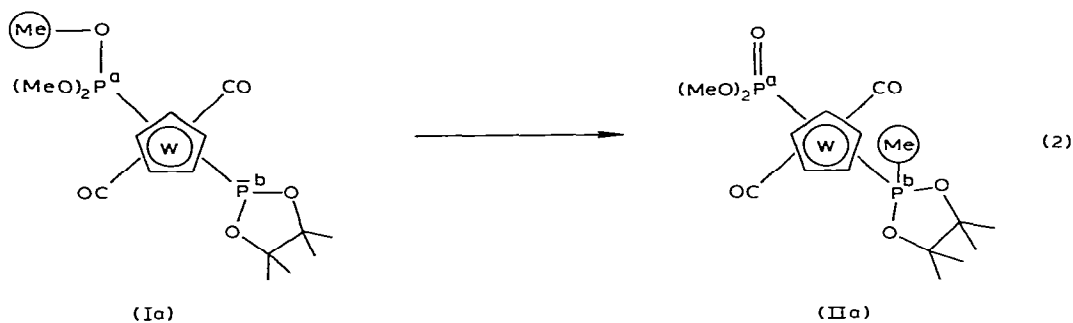
Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Ia—Ic zeigen für die ringständigen Methylgruppen zwei Signale gleicher Intensität mit einer Shiftdifferenz von 0.03 (Ib), 0.02 (Ic) bzw. 0.12 (Ia) ppm. Danach ist der Übergangsmetallsubstituent bei Raumtemperatur auf einer Seite des Ringsystems fixiert und übt einen hinreichend grossen stereospezifischen Anisotropieeffekt aus, um die chemische Umgebung der CH<sub>3</sub>-Gruppen auf den beiden Seiten des Ringsystems unterschiedlich zu machen. Dies kann nur bei axialer Orientierung der Cp(CO)<sub>2</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]M-Gruppierung gewährleistet sein\*.

<sup>3</sup>J(HCMP) und  $\nu(\text{CO}_{\text{sym}})/\nu(\text{CO}_{\text{asym}}) < 1$  belegen die *trans*-Stellung von (MeO)<sub>3</sub>P und  $\sigma$ -gebundenem Phosphor(Arsen)-Heterocyclus an der Basis der tetragonal monopyramidal konfigurierten Komplexe [3,6].

Während Ib und Ic längeres Erhitzen in CHCl<sub>3</sub> auf 60°C bzw. Diglyme auf 120°C unverändert überstehen (bei 180°C in Diglyme erfolgt unübersichtliche Zersetzung), kann Ia selbst unter grössten Vorsichtsmassnahmen nicht in völlig reiner Form erhalten werden.

Verantwortlich hierfür ist eine irreversible Isomerisierung von Ia, die unter Verschiebung einer Methylgruppe des Phosphitliganden zur Phosphidofunktion abläuft. II setzt sowohl im festen Zustand als auch in Lösung bereits ab 0°C ein und läuft wesentlich leichter ab als bei den Dimethylarsenidosystemen [2]. Bei 100°C (in Toluol) wandelt sich Ia innerhalb von 7 h quantitativ zum blassgelben, kristallinen Metallphosphonatkomplex IIa um, der 2-Methyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan als Zweielektronendonator enthält (Gl. 2).

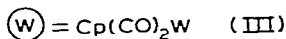
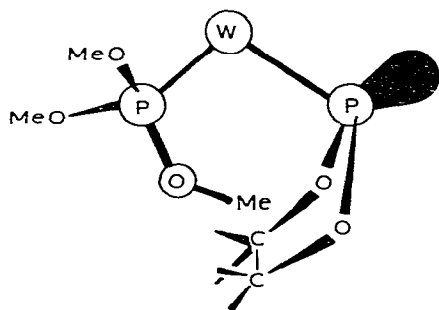
\*Im Fall einer äquatorialen Fixierung sollte die chemische Umgebung der Methylgruppen nicht mehr unterschiedlich sein. Die gegenüber dem Cp(CO)<sub>2</sub>Mo(W)-Vertreter reduzierte Shiftdifferenz  $\delta(\text{CH}_3^{\text{trans}} - \delta(\text{CH}_3^{\text{cis}}))$  von Ia—Ic ist auf den geringeren Anisotropieeffekt des eingeführten Phosphorodonators zurückzuführen. *trans*-CO liefert demnach den Hauptbeitrag zum stereospezifischen Anisotropieeffekt der Cp(CO)<sub>2</sub>M-gruppierung.



$\delta(^{31}\text{P})$	$J(\text{PW})$	$J(\text{PP})$	$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol $d_6$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ ext.)	$\delta(^{31}\text{P})$	$J(\text{PW})$	$J(\text{PP})$
159.6	459 (a)	51		76.1	270 (a)	30
299.1	<15 (b)			191.9	328 (b)	

Die Isomeren Ia und IIa unterscheiden sich deutlich in ihren spektroskopischen Parametern. Dies gilt vor allem für die  $^{31}\text{P}$ -Werte und die Kopplungskonstante  $^1J(^{31}\text{P}^{183}\text{W})$ , die für eine  $\sigma$ -gebundene Dioxaphospholaneinheit bzw. koordinativ fixiertes Methyldioxaphospholan erstmals bestimmt wurden. Zwei  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die Ringmethylsubstituenten von IIa beweisen, dass der Übergangsmetallsubstituent bei der Umorganisation des  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{P}-\text{W}-\text{P}$ -Gerütes seine axiale Position am Ring beibehält. Die gewanderte  $\text{CH}_3$ -Gruppe ist demnach äquatorial fixiert. Aus diesen Befunden geht eindeutig hervor, dass der Alkylgruppentransfer stereoselektiv erfolgt, ausserdem nach einem intermolekularen Mechanismus abläuft.

Selbst im Falle einer raschen pyramidalen Inversion am trivalenten Phosphor (diese ist bei Raumtemperatur mit Sicherheit nicht gegeben [7]) kann, wie III



zeigt, die Methylgruppe nicht die freie Koordinationsstelle am VB-Elementatom auf intramolekularem Wege erreichen, ausser das Metall würde hierbei in bisher unbekannter Weise assistieren. Diese Möglichkeit schliessen wir aufgrund der starken Solvens- und Konzentrationsabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit aus.

### Experimenteller Teil

(Ia): Zu einer Lösung von 752 mg (1.56 mmol) 2-Cp(CO) $_3$ W-4,4,5,5-tetra-

methyl-1,3,2-dioxaphospholan in 50 ml Toluol werden im Laufe von 2 h bei 0°C 210 mg (1.70 mmol) P(OMe)<sub>3</sub>, gelöst in 20 ml des gleichen Solvens; getropft (CO-Entwicklung). Nach 10 h Rühren bei gleicher Temperatur wird von Unlöslichem abgefrittet und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Ia verbleibt als braugelber Feststoff. Ausb.: 775 mg (86%). <sup>1</sup>H-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, TMS int.): δ 4.96 ppm (dd, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(HCWP<sub>b</sub>) 2.57 Hz, <sup>3</sup>J(HCWP<sub>a</sub>) 1.0 Hz); δ 3.33 ppm (d, 9H, CH<sub>3</sub>OP, <sup>3</sup>J(HCOP) 12.0 Hz); δ 1.35 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>(*cis*-W)); δ 1.23 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>(*trans*-W)). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ 159.6 ppm (d, P<sub>a</sub>, <sup>2</sup>J(PWP) 51 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>31</sup>P) 459 Hz); δ 299.1 (d, P<sub>b</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>31</sup>P) < 15 Hz). IR (Toluol): ν(CO) 1921s, 1859vs cm<sup>-1</sup>. Gef.: C, 32.78; H, 4.78. C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>W (576.1) ber.: C, 33.35; H, 4.54%. Molmasse 576 (MS, bez. auf <sup>184</sup>W).

Ib/Ic: 710 mg (1.62 mmol) Cp(CO)<sub>3</sub>MoAsO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>/207 mg (0.39 mmol) Cp(CO)<sub>3</sub>WAsO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> werden mit 227 mg (1.83 mmol)/52 mg (0.42 mmol) P(OMe)<sub>3</sub> in Benzol 24 h bei 25°C und 2 h bei 50°C gerührt. Nach mehrmaliger Extraktion mit Toluol/Methylcyclohexan (1/2) werden 753 mg (87%) goldgelbes, kristallines Ib vom Schmp. 99–100°C (Zers.)/226 mg (93%) gelbes, kristallines Ic vom Schmp. 118–120°C erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (Ib)/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (Ic), TMS int.): δ 4.89/4.27 ppm (d, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(HCMP) 0.8 Hz); δ 3.44/3.84 ppm (d, 9H, CH<sub>3</sub>OP, <sup>3</sup>J(HCOP) 12.0/10.8 Hz); δ 1.57/0.80 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(*cis*-M)); δ 1.54/0.78 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(*trans*-M)). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ 194/157 ppm, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>31</sup>P) 455 Hz. IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν(CO) 1934s, 1873vs/1937s, 1877vs cm<sup>-1</sup>. Gef. C, 36.28/31.07; H, 4.79/4.27; C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>AsO<sub>7</sub>PMo/W (532.2/620.1) ber.: C, 36.10/30.99; H, 4.91/4.23%. Molmasse 534/620 (MS, bez. auf <sup>98</sup>Mo/<sup>184</sup>W).

Iia durch Isomerisierung von Ia. 775 mg (1.34 mmol) Ia werden in 25 ml Toluol 7 h auf 100°C erwärmt. Der nach Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibende Rückstand wird mehrmals mit 5 ml Methylcyclohexan/2 ml Toluol extrahiert und Iia bei -78°C ausgefroren. Ausbeute: 635 mg (82%), blassgelbe Kristalle, Schmp. 122–124°C.

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, TMS int.): δ 5.10 ppm (dd, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(HCWP<sub>b</sub>) 1.07 Hz, <sup>3</sup>J(HCWP<sub>a</sub>) 0.52 Hz); δ 3.76 ppm (d, 6H, CH<sub>3</sub>OP, <sup>3</sup>J(HCOP) 12.0 Hz); δ 1.85 ppm (d, 3H, CH<sub>3</sub>P, <sup>2</sup>J(HCP) 6.0 Hz); δ 1.07 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>(*cis*-W)); δ 0.95 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>(*trans*-W)). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ 76.1 (d, P<sub>a</sub>, <sup>2</sup>J(PWP) 29.7 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>31</sup>P) 270 Hz); δ 191.9 (d, P<sub>b</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>31</sup>P) 328 Hz). IR (THF): ν(CO) 1974s, 1961s, 1897vs, 1883 vs cm<sup>-1</sup>. Gef.: C, 32.27; H, 4.47. C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>W (576.1) ber.: C, 33.35; H, 4.54%. Molmasse 576 (MS, bez. auf <sup>184</sup>W).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 XXIV. Mitteil. R. Janta und W. Malisch, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 W. Malisch und R. Janta, Angew. Chem., 90 (1978) 221; Angew. Chem. Int. Ed., 17 (1978) 212.
- 3 W. Malisch und P. Panster, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 183.
- 4 W. Malisch und M. Kuhn, J. Organometal. Chem., 73 (1974) C1.
- 5 C. Krüger, persönliche Mitteilung.
- 6 W. Malisch, H. Rössner, K. Keller und R. Janta, J. Organometal. Chem., 183 (1977) C21.
- 7 W. Malisch und A. Meyer, Publikation in Vorbereitung.