

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALLKETEN-VERBINDUNGEN

XX*. γ -LACTONBILDUNG; EIN NEUER REAKTIONSWEG. WOLFRAMKOORDINIERTER PHOSPHORKETENE

MATHIAS WOLFGRUBER und FRITZ R. KREISSL*

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. September 1983)

Summary

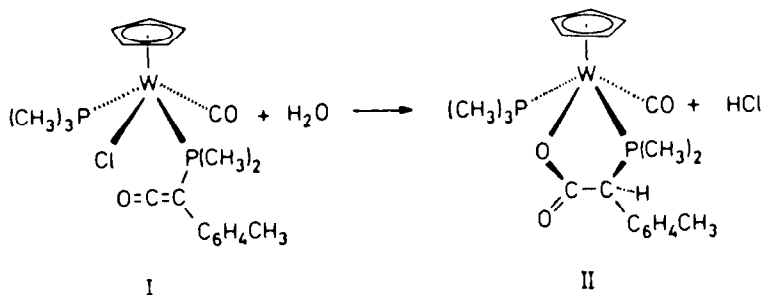
The reaction of the phosphinylketene complex $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{-ClW}[\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{P}(\text{CH}_3)_2]$ with water proceeds via elimination of HCl to form a novel γ -lactone. The preparation and spectroscopic data of this complex are reported.

Die Addition von Basen HB (B = OCH₃, N(CH₃)₂) an komplexgebundene arsen- und phosphorsubstituierte Ketene [2,3] führt wie bei organischen [4] und Übergangsmetall-substituierten Ketenen [5] zu entsprechenden Estern bzw. Amiden. Mit Alkylphosphinen erfolgt ein Angriff am zentralen Ketenkohlenstoffatom ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$) verbunden mit einer Verdrängung des Chloroliganden aus der Koordinationssphäre des Metalls, wobei fünfgliedrige Metallheterocyclen gebildet werden [6]. Aus dem Zusammenspiel des reaktiven Ketenliganden und der labilen Wolfram-Chlor-Bindung sollten sich weitere interessante Synthesewege für metallhaltige Heterocyclen eröffnen, wie die Umsetzung von Carbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)(dimethylphosphinyl-4-methylphenylketen)trimethylphosphinwolfram (I) mit dem protischen Nucleophil Wasser zeigt.

In Gegenwart von Natriumcarbonat reagiert I mit Wasser in guten Ausbeuten zum γ -Lacton II [7]. Dieses fällt als gelber, diamagnetischer Feststoff an, der sich in Dichlormethan gut, in Pentan oder Ether jedoch nur mässig löst.

Bei der Reaktion ist primär die Bildung eines Phosphinoessigsäurekomplexes anzunehmen, der sich dann unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in

* XIX. Mitteilung siehe Ref. 1.



das γ -Lacton II umwandelt. Ein hiermit vergleichbarer Heterocyclus konnte kürzlich durch Addition von Diphenylphosphinoessigsäure an $\text{Ni}(\text{COD})_2$ erhalten werden [8].

Das IR-Lösungsspektrum (CH_2Cl_2) von II zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich neben der Metallcarbonyl-Absorption bei 1772 cm^{-1} (vs) eine sehr starke Schwingung bei 1636 cm^{-1} (vs) für die Lacton-Carbonylgruppe.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 , chem. Verschiebung rel. CDHCl_2 , δ 5.4 ppm) findet sich gegenüber dem Ausgangsketenkomplex I ein zusätzliches Dublett bei δ 3.47 ppm ($^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 10.0 Hz), welches aufgrund seiner chemischen Verschiebung und der Phosphor-Wasserstoff-Kopplungskonstante zwanglos dem α -Methinproton $\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{C}$ zuzuordnen ist. Die restlichen Resonanzen ändern sich gegenüber in I nur unwesentlich: C_6H_4 : δ 7.10 ppm, 4m; C_5H_5 : δ 5.40 ppm, 5s; CH_3 : δ 2.40 ppm, 3s; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$: 1.64 ppm, 9d, $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 9.2 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$: δ 1.49, 6d, $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 8.8 Hz).

Das $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von II zeigt in CD_2Cl_2 zwei von Wolframsatelliten begleitete Dubletts ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$: δ -5.65 ppm, $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ 299.1 Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 33.6 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$: δ 15.86 ppm, $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ 271.6 Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 33.6 Hz). Während sich die Lage des Signals für den Trimethylphosphinliganden nur geringfügig ändert, erfährt die Resonanz des $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe im Vergleich zum Phosphorketenkomplex I eine deutliche Entschirmung um ca. 20 ppm.

Charakteristisch für II sind die Signale des $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (CD_2Cl_2 ; chem. Verschiebung rel. CD_2Cl_2 δ 54.2 ppm; Kopplungskonstanten in Hz in Klammern): $\text{W}-\text{CO}$: δ 257.1 ppm, dd (20.8); $\text{O}-\text{C}=\text{O}$: δ 180.8 ppm, dd (18.3/7.3); C_6H_4 : δ 136.3–128.9 ppm; C_5H_5 : δ 89.9 ppm; $\text{P}-\text{CH}$: δ 30.5 ppm, d (17.1); $\text{P}(\text{CH}_3)_3$: δ 16.7 ppm, d (31.7); $\text{P}(\text{CH}_3)_2$: δ 15.1 ppm, d (30.5). Der Ringschluss in II dokumentiert sich beim Lacton-Carbonylkohlenstoffatom in einer nun zusätzlichen $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung mit dem Trimethylphosphinliganden. Die chemische Verschiebung des zweiten Ringkohlenstoffatoms ändert sich gegenüber in I (terminaler Ketenkohlenstoff $\text{>C}=\text{C}=\text{O}$) nur unwesentlich, während für die $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante ein signifikant kleinerer Wert gefunden wird.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) von II findet sich das Molekülion bei $m/z = 562$. Hiervon ausgehend wird die Fragmentierung mit der zum Teil parallelen Abspaltung von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid bzw. Trimethylphosphin eingeleitet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na/K-Legierung, P_4O_{10} , Na/Pb-Legierung) und argongesättigt.

1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-1-trimethylphosphinwolfram-2-dimethylphospha-3-(4)-methylphenyl-5-oxacyclopentan-4-on (II). Zu einer Lösung von 0.9 g (1.55 mmol) I in 25 ml Dichlormethan gibt man bei 25°C 0.1 ml (5.5 mmol) argongesättigtes Wasser und nach etwa 1 Minute 2 g wasserfreies Natriumcarbonat. Nach 4 h kräftigen Rührens filtriert man die orangefarbene Reaktionslösung über Filterflocken und chromatographiert anschliessend das Rohprodukt bei -10°C an Kieselgel mit Dichlormethan/Ether (5/1). Vierstündiges Trocknen am Hochvakuum ergibt ein gelboranges Kristallpulver. Ausbeute 0.76 g (87% bez. auf I). Gef.: C, 42.37; H, 5.12; P, 10.46; W, 32.05. $C_{20}H_{28}O_3P_2W$ (562.24) ber.: C, 42.37; H, 5.02; P, 11.02; W, 32.70%.

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn PD Dr. H.G. Alt (Universität Bayreuth) für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums sowie Herrn Barth und Frl. U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 F.R. Kreissl, W.J. Sieber und M. Wolfgruber, Z. Naturforsch., im Erscheinen.
- 2 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W. Sieber und H.G. Alt, Angew. Chem., 95 (1983) 159; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1983) 102; Angew. Chem. Suppl., (1983) 148.
- 3 M. Wolfgruber, W.J. Sieber und F.R. Kreissl, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 4 D. Borzmann in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. VII/4, Thieme Verlag, Stuttgart, 1968.
- 5 K. Eberl, M. Wolfgruber, W. Sieber und F.R. Kreissl, J. Organomet. Chem., 236 (1982) 171.
- 6 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber und W.J. Sieber, Organometallics, im Erscheinen.
- 7 Homologe γ -Lactone lassen sich auch mit Schwefelwasserstoff und verschiedenen Aminen darstellen. M. Wolfgruber und F.R. Kreissl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 M. Peuckert und W. Keim, Organometallics, 2 (1983) 594.