

## PHOSPHONIUM-METALLATE

### VI \*. FRAGMENTIERUNG VON PHOSPHOR-YLIDEN MIT BIS( $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL)DIHYDRIDO-MOLYBDÄN: EVIDENZ FÜR DIE INTERMEDIÄRE BILDUNG DER PHOSPHONIUM-METALLATE [Me<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>R][HMoCp<sub>2</sub>] (R = H, Me<sub>3</sub>Si) \*\*

KLAUS FIEDERLING, IRMGARD GROB und WOLFGANG MALISCH\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*  
(Eingegangen den 10. Mai 1983)

#### Summary

The reaction of the metal hydride Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub> (I) with the phosphorus ylide Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> (II) gives the phosphane molybdenocene adduct Cp<sub>2</sub>MoPMe<sub>3</sub> (III) and CH<sub>4</sub>. With Me<sub>3</sub>P=CHSiMe<sub>3</sub> (IV) the adduct III is obtained together with (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. A plausible mechanism for the ylide fragmentation is suggested, involving the intermediate formation of the phosphonium salt Me<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>R[HMoCp<sub>2</sub>] (R = H, Me<sub>3</sub>Si), which converts to Cp<sub>2</sub>Mo, Me<sub>3</sub>P and CH<sub>4</sub> or (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, respectively.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion des Metallhydrids Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub> (I) mit dem Phosphorylid Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> (II) liefert das Phosphan-Molybdäno-cen-Addukt Cp<sub>2</sub>MoPMe<sub>3</sub> (III) und CH<sub>4</sub>. Mit Me<sub>3</sub>P=CHSiMe<sub>3</sub> (IV) wird ausser dem Addukt III (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> erhalten. Es wird ein plausibler Mechanismus für die Ylidfragmentierung vorgeschlagen, der die intermediäre Bildung des Phosphoniumsalzes Me<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>R[HMoCp<sub>2</sub>] (R = H, Me<sub>3</sub>Si) beinhaltet, das sich in Cp<sub>2</sub>Mo, Me<sub>3</sub>P und CH<sub>4</sub> bzw. (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> umwandelt.

---

Die Deprotonierung der Übergangsmetallwasserstoffverbindungen Cp(CO)<sub>3</sub>MH (M = Cr, Mo, W) mit Phosphor-yliden stellt einen äusserst einfachen und ergiebigen Zugang zu den solvensfreien Phosphonium-metallaten Me<sub>4</sub>P[M(CO)<sub>3</sub>Cp] dar [2]. Wir haben jetzt versucht, nach diesem Reaktionsprinzip auch die Bis(cyclopentadienyl)metall-dihydride Cp<sub>2</sub>MH<sub>2</sub> (M = Mo, W), deren Wasserstoffatome, wie anhand

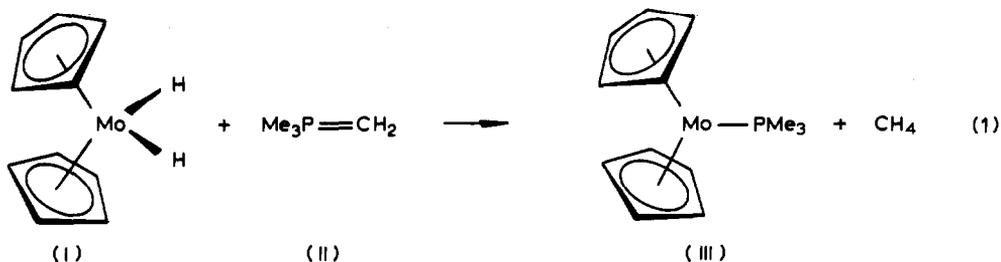
\* V. Mitteilung s. Ref. 1.

\*\* Aus der Dissertation K. Fiederling, Universität Würzburg, 1983.

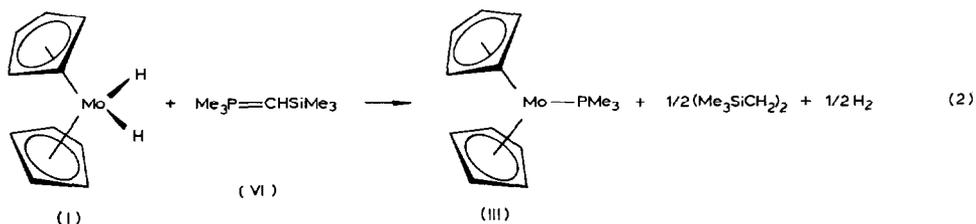
der Reduktion aktivierter Ketone nachgewiesen, hydridischen Charakter besitzen [3], in die korrespondierenden Anionen  $[\text{Cp}_2\text{MH}]^-$  und  $[\text{Cp}_2\text{M}]^{2-}$  zu überführen. Versuche, an  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  mit *n*-BuLi oder *i*-PrMgBr ein Proton zu abstrahieren, ergaben das cyclische Tetramer  $[\text{Cp}_2\text{MHLi}]_4$  mit fast linearer, kovalenter Metall-Lithium-Metall-Bindung [4] bzw. die dimere Aggregationsverbindung  $\{[\mu\text{-i-PrMg}(\mu\text{-Br})_2\text{Mg}(\text{OEt}_2)]_2(\text{MoCp}_2\text{H})_2\}$ , die in THF zur monomeren Spezies  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{MgBr}(\text{THF})_2$  abgebaut wird [5]. In keinem der beiden Fällen konnte das Anion  $[\text{Cp}_2\text{MH}]^-$  nachgewiesen werden, da dessen extrem elektronenreiches Metallzentrum die kleinen, hochgeladenen Kationen  $\text{Li}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  äusserst wirkungsvoll koordiniert. Diese Möglichkeit sollte bei der Einführung einer Tetraalkylphosphonium-Einheit als Gegenion des Metallats entfallen, wozu sich die Reaktion von Bis(cyclopentadienyl)molybdän- bzw. wolframdihydrid mit Trialkyl(alkylen)phosphoranen als ein denkbar einfacher Weg anbietet.

### Präparative Ergebnisse

Setzt man das Molybdändihydrid I mit Trimethyl(methylen)phosphoran (II) bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1/2 um – diese Stöchiometrie wurde gewählt, um gleichzeitig auch die Möglichkeit einer zweifachen Deprotonierung zu überprüfen – so beobachtet man innerhalb von 3 h Reaktion zum Phosphan-stabilisierten Molybdänocen III. Als gasförmiges Produkt wird Methan identifiziert (Gl. 1).



Mit der Wolframverbindung  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  tritt selbst unter wesentlich schärferen Reaktionsbedingungen ( $70^\circ\text{C}/8\text{ d}$ ) keine Reaktion ein. Bei Verwendung des weniger basischen Ylids  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  (IV) wird mit I nach 42 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von  $70^\circ\text{C}$  ebenfalls III erhalten, ausserdem  $\text{Me}_3\text{P}$ , sowie 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethan, das anhand seines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums identifiziert wird [6] (Gl. 2).

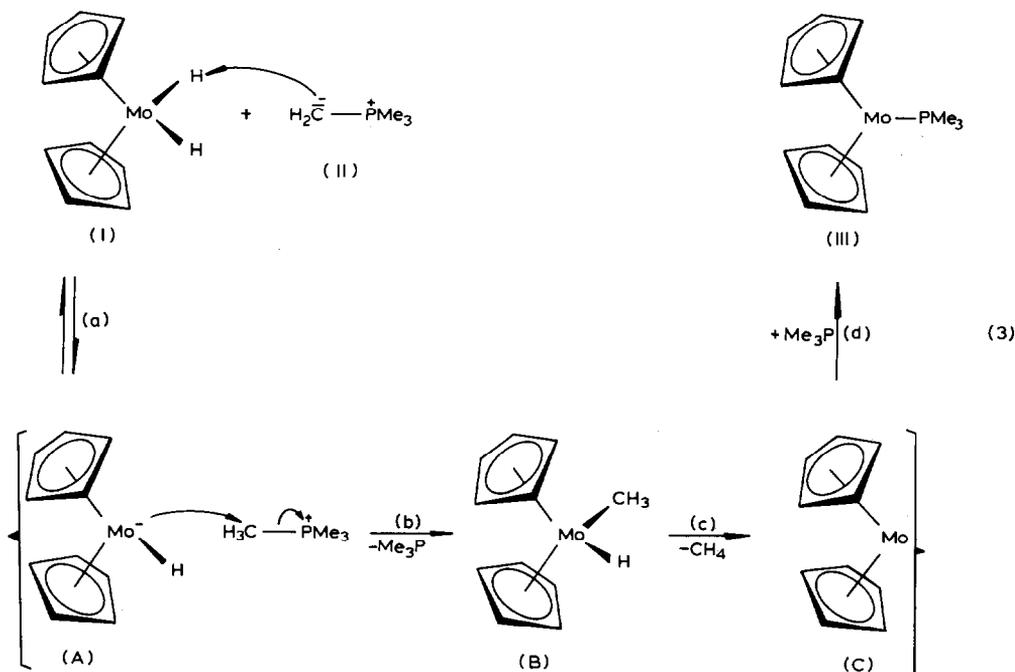


III, das in Form roter, luftempfindlicher, aber thermisch ausserordentlich stabiler Nadeln isoliert wird, fällt bei beiden Umsetzungen nur in mässiger Ausbeute an. Das

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III zeigt ein Dublettsignal für die Cyclopentadienylprotonen mit der charakteristisch grossen Kopplungskonstanten  $^3J(\text{HCMoP})$  von 4.5 Hz [7]. Im Massenspektrum erscheint der Molpeak mit einer rel. Int. von 2%,  $[\text{M} - \text{Me}_3\text{P}]^+$  mit 23%.

Für die Bildung von III ist gemäss Gl. 3 im ersten Schritt eine Säure-Base-Reaktion zwischen den Ausgangskomponenten anzunehmen, deren Gleichgewichtslage durch die Basizität des Anions des Phosphonium-metallats A und des Ylids II bestimmt wird. Für die Reaktandenkombination  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2/\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  liegt das Gleichgewicht (Gl. 3a) auf der rechten Seite, für  $\text{Cp}_2\text{WH}_2/\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  auf der linken und lässt sich für  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2/\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  nur durch Anwendung drastischer Reaktionsbedingungen nach rechts verschieben. Selbst bei dieser stark verlangsamten Reaktion lassen sich spektroskopisch keine Zwischenprodukte nachweisen, so dass die Bildung des Phosphonium-metallats den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen muss. A wird demnach unmittelbar nach Entstehen durch Abstraktion einer Methylgruppe vom Phosphonium-Ion durch das stark nucleophile Anion  $[\text{Cp}_2\text{MoH}]^-$  zu Trimethylphosphan und B abgebaut (Gl. 3b). Ein derartiger Metallat/ $\text{Me}_3\text{P}$ -Austausch am Kohlenstoffatom eines  $\text{Me}_4\text{P}$ -Kations lässt sich mit den isolierbaren Phosphonium-metallaten  $\text{Me}_4\text{P}[\text{M}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Cp}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), deren Anion weniger nucleophil ist als das von A, kontrolliert führen [1,8]. Bei der Einwirkung von  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  auf  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{FeH}$  wird, wie kürzlich gefunden, die Phosphonium-metallat-Stufe ähnlich schnell durchlaufen wie in Gl. 3, so dass sie ebenfalls nur über die Produktbildung wahrscheinlich gemacht werden kann [1].

Die in Gl. 3b resultierende Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän(hydrido)methylverbindung B ist instabil und zerfällt sofort nach Gl. 3c unter reduktiver Eliminierung von Methan zur bisher nur Matrix-isolierten [10]  $d^4$ -16-Elektronen-Spezies



Molybdänocen C. Gleichung 3c ist selbst bei intermolekularem Ablauf [10] kinetisch ausserordentlich begünstigt und verhinderte bisher eine Isolierung der *cis*-Hydridomethylmolybdänocen-Spezies B. C stabilisiert sich schliesslich unter Anlagerung des in Gl. 3b freigesetzten Phosphans zum Addukt III. Vergleichbare Abfangreaktionen sind mit Kohlenmonoxid, sowie  $\text{Et}_3\text{P}$  und  $\text{Ph}_3\text{P}$  bekannt [7].

Eine Weiterreaktion von B zu  $\text{Cp}_2\text{MoMe}_2$  unter Deprotonierung und Wiederholung der Alkylierung des resultierenden Anions  $[\text{MeMoCp}_2]^-$  durch das Phosphoniumkation nach dem Muster von Gl. 3b kann ausgeschlossen werden, da sich das Molybdändialkyl erst bei wesentlich schärferen Reaktionsbedingungen zersetzt [11–13]. Zudem sollte die thermische Zersetzung, wie für  $\text{Cp}_2\text{WMe}_2$  nachgewiesen [14], neben Methan Ethan und Ethen liefern, was in Gl. 1 jedoch nicht beobachtet wird. Schliesslich ist wegen des +I-Effekts der Alkylgruppe in B die Protonenübertragung auf das Ylid erheblich erschwert.

Beim Einsatz des Ylids  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  ist der Angriff des Metallanions des primär entstehenden Phosphoniumsalzes  $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{SiMe}_3][\text{HMoCp}_2]$  (D) am silylsubstituierten C-Atom bevorzugt. Die Bildung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethan lässt im Gegensatz zu Gl. 3 einen radikalischen Zerfall der zu B analogen Zwischenstufe  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  E vermuten [15], der darüberhinaus noch molekularen Wasserstoff liefert. Der Nachweis grösserer Mengen an freiem  $\text{Me}_3\text{P}$  erklärt sich in diesem Fall aus der durch die scharfen Reaktionsbedingungen begünstigten Polymerisation des Molybdänocens [11].

In der Umsetzung des Molybdänhydrids  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  mit Phosphoryliden wurden weitere Hinweise für die beschränkte Existenzfähigkeit von Phosphonium-metallaten gefunden, deren Anion eine hohe Nucleophilie auszeichnet. Zu ihrer Stabilisierung sind nach den nun vorliegenden Ergebnissen Kationen notwendig, die kein ausgeprägtes elektrophiles Zentrum besitzen. Auch durch die Fixierung sterisch anspruchsvoller Liganden am Oniumion sollte ein nucleophiler Austausch unter Beteiligung des Metallations in den Hintergrund treten.

Andererseits verdient die spontane Alkylierung des Metallatoms im Anion von A durch sein Tetramethylphosphonium-Gegenion nach Gl. 3b besondere Beachtung, weil den bei der metallkatalysierten Methanolhomologisierung als Cokatalysator zugesetzten Tetramethylphosphoniumhalogeniden als Methylgruppenüberträger gegenüber dem Metall fungieren sollen [16].

## Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.  $^1\text{H-NMR}$ : Varian T 60 (TMS int.)  $^{31}\text{P}$ -( $^1\text{H}$ )-NMR: Bruker WH 90 bei 40.5 MHz ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.). Massenspektrum: Varian MAT CH 7. Schmelzpunkt: Cu-Block (geschlossene Kapillare, unkorrigiert). Ausgangsmaterialien: Die Darstellung von  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  [17],  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  [18] und  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  (M = Mo, W) [19] erfolgte nach Literaturvorschriften.

### *Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdän(II) (III)

(a) Aus  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  (I) und  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (II). Zu einer Lösung von 290 mg (1.27 mmol)  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  (I) in 20 ml Benzol werden bei Raumtemp. langsam 229 mg (2.54 mmol)  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (II) in 7 ml Benzol getropft. Die Reaktionslösung färbt sich rot. Ein gleichzeitig gebildetes farbloses Gas wird bei  $-180^\circ\text{C}$  einkondensiert und

gaschromatographisch (Varian GC 2800, Flammenionisationsdet., Säule MS 5A,  $10 \times 1/8''$ ) als Methan identifiziert. Nach 3 h Rühren werden unumgesetztes Ylid (II), gebildetes  $\text{Me}_3\text{P}$  und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird in 15 ml Benzol aufgenommen, Unlösliches abgetrennt und nach Zugabe von 30 ml Pentan III als braunes Pulver gefällt. III wird durch Sublimation bei  $60^\circ\text{C}$  ( $6 \times 10^{-6}$  Torr) gereinigt. Ausb. 75 mg (19.5%). Rote Nadeln. Schmp.  $172\text{--}173^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (Benzol):  $\delta$  4.07 (d,  $^3J(\text{HCMoP})$  4.5 Hz, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.06 (d,  $^2J(\text{HCP})$  7.3 Hz, 9H,  $\text{H}_3\text{CP}$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  6.1. MS (bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ , 70 eV):  $m/e = 304$  (2%,  $M^+$ ), 228 (23%,  $[M - \text{PMe}_3]^+$ ), 200 (8%,  $[\text{CpMoC}_3\text{H}]^+$ ), 176 (4%,  $[\text{CpMoCH}]^+$ ), 163 (2%,  $[\text{CpMo}]^+$ ), 98 (6%,  $[\text{Mo}^+]$ ), 77 (76%,  $\text{Me}_3\text{PH}^+$ ), 76 (59%,  $\text{Me}_3\text{P}^+$ ), 61 (100%,  $\text{Me}_2\text{P}^+$ ). Analyse: Gef.: C, 50.75; H, 6.90.  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{MoP}$  (302.2) ber. C, 51.67; H, 6.34%.

(b) Aus  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  (I) und  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  (IV). 193 mg (0.85 mmol)  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  (I) und 274 mg (1.69 mmol)  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  (IV) werden in 6 ml Benzol vereinigt und unter intensivem Rühren 42 d auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abtrennen braunschwarzer, nicht näher identifizierter Zersetzungsprodukte werden das Lösungsmittel und die flüchtigen Reaktionsbestandteile i. Vak. abgezogen. Bei der anschließenden fraktionierenden Destillation lassen sich nacheinander  $\text{Me}_3\text{P}$  ( $38^\circ\text{C}$ , 760 Torr) und eine Mischung von IV und  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2$  ( $65\text{--}68^\circ\text{C}$ , 9 Torr) abtrennen und durch Spektrenvergleich [6] identifizieren. Der verbleibende braune Rückstand wird in 5 ml Benzol aufgenommen und nach Filtrieren und Zugabe von 12 ml Pentan zum Filtrat ein brauner Feststoff gefällt, der nach (a) aufgearbeitet wird. Ausb. 57 mg (22.3%) reines III.

## Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Unser Dank gilt Herrn Dr. W. Buchner für die Vermessung des  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrums, Frau Dr. G. Lange für die Aufnahme des Massenspektrums. Frau R. Schedl führte die gaschromatographische Untersuchung durch, Frau U. Neumann die C, H-Analysen.

## Literatur

- 1 W. Angerer, K. Fiederling, G. Grötsch und W. Malisch, Chem. Ber., im Druck.
- 2 W. Malisch, Angew. Chem., 85 (1973) 228; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 235 und unveröffentlichte Versuche.
- 3 J.A. Labinger und K.H. Komadina, J. Organomet. Chem., 155 (1978) C25.
- 4 B.R. Francis, M.L.H. Green, T. Luong-thi und G.A. Moser, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1339.
- 5 S.G. Davies und M.L.H. Green, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 1510.
- 6 A. Hosomi und T.G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 3682.
- 7 G.L. Geoffroy und M.G. Bradley, J. Organomet. Chem., 134 (1977) C27.
- 8 W. Malisch, H. Blau und F.J. Haaf, Chem. Ber., 114 (1981) 2956.
- 9 P. Grebenik, A.J. Downs, M.L.H. Green und R.N. Perutz, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 742.
- 10 P. Renaut, G. Tainturier und B. Gautheron, J. Organomet. Chem., 150 (1978) C9.

- 11 J.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1838.
- 12 F.W.S. Benfield und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1324.
- 13 S.M.B. Costa, A.R. Dias und F.J.S. Pina, *J. Organomet. Chem.*, 175 (1979) 193.
- 14 N.J. Cooper, M.L.H. Green und R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1557.
- 15 B.A. Dolgoplosk, K.L. Makovetschii, L.A. Oreshkin, E.I. Tinyakova und V.I. Svergun, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 223 1369 (1975). *C. A.* 84, 17526 h.
- 16 H. Bahrmann, W. Lipp und B. Cornils, *Chem. Ztg.*, 106 (1982) 249
- 17 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 595.
- 18 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1032.
- 19 M.L.H. Green und P.J. Knowles, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1973) 989.