

Preliminary communication

**KOOPERATIVE WIRKUNG IN π -LIGANDVERBRÜCKTEN
ZWEIKERNKOMPLEXE**

**IV *. REAKTIVITÄT VON $[M(CO)_3]_2-\mu-[(\eta^5-Cp)_2SiMe_2]$ GEGENÜBER
TETRAMETHYLDIPHOSPHAN: BILDUNG EINES NEUARTIGEN
PMP-HETEROALLYLSYSTEMS (M = Mo, W)**

JÜRGEN HECK

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Mai 1986)

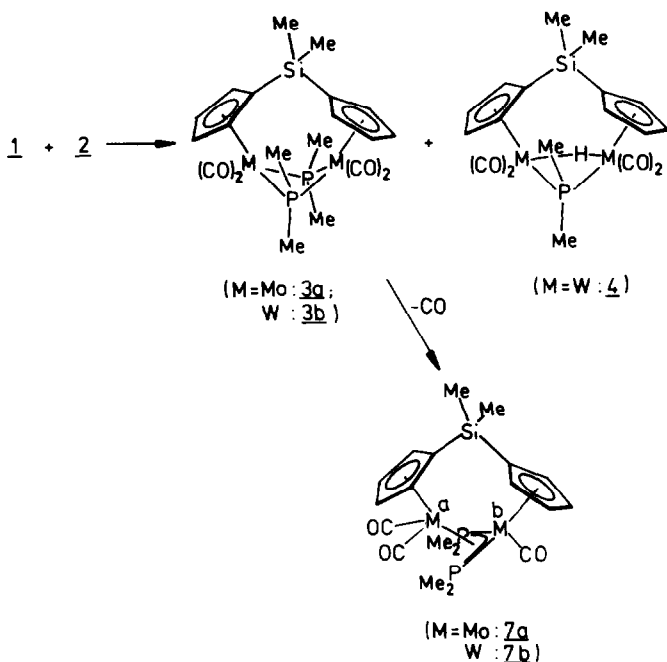
Summary

Reaction of $[M(CO)_3]_2-\mu-[(\eta^5-Cp)_2SiMe_2]$ (M = Mo, W) with Me_2P-PMe_2 in boiling toluene produces the oxidative coupling products with two bridging PMe_2 ligands. In the case of M = W a second compound, with a mixed hydrido and dimethylphosphido bridge, can be isolated. Thermolysis of the bis-phosphido bridged complexes affords new species of the general formula $[M_2(CO)_3(PMe_2)_2]-\mu-[(\eta^5-Cp)_2SiMe_2]$. The ^{31}P NMR spectra indicate two equivalent P nuclei. A large $^{183}W^{31}P$ spin-spin coupling constant of $J(WP)$ 389.4 Hz points to a partial tungsten-phosphorus double bond. In relation to the diastereomerism of the Me groups of each phosphorus atom of the PMP-unit (M = Mo, W), a heteroallylic ligand which is bound to the second metal centre as a four π -electron donor, is suggested.

Cyclopentadienyl-verbrückten Zweikernkomplexen wird in jüngster Zeit verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet [1]. Im Vordergrund dieser Arbeiten stehen Untersuchungen über eine veränderte Reaktivität solcher Komplexe im Vergleich zu ihren unverbrückten Stammverbindungen sowie Fragen nach der Bildung neuer Komplexe, deren Darstellung erst durch das Zusammenwirken der zwei stets benachbarten Metallzentren ermöglicht wird.

Nachdem uns kürzlich die Synthese der Cp-verbrückten Zweikernkomplexe $[M(CO)_3]_2-\mu-[(\eta^5-Cp)_2SiMe_2]$ (1a: M = Mo; 1b: M = W) gelungen ist [2a], untersuchten wir deren Kooperativität gegenüber Tetraalkyldiphosphanen, -arsanen wie auch -stibanen und berichten hier über erste Ergebnisse.

* III. Mitteilung: s. Ref. 2a.



SCHEMA 1

Durch Umsetzung von **1** mit Tetramethyldiphosphan (**2**) im siedenden Toluol lassen sich die bis (dimethylphosphido)-verbrückten Komplexe **3a** (M = Mo) und **3b** (M = W) isolieren (Schema 1). Im Fall der W-Verbindung wird ausserdem eine Spezies gebildet, deren Metallzentren sowohl über eine Phosphido- als auch eine Hydridbrücke verknüpft sind (**4**).

Aus den Reaktionsbedingungen wird ersichtlich, dass die oxidative Addition von **2** an die Cp-verbrückten Komplexe **1** deutlich rascher bzw. unter etwas milderen Bedingungen als an die unverbrückten Stammverbindungen $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ (M = Mo, W) erfolgt [3]. Aufgrund der *cis*-Konfiguration in **3** werden die Methylgruppen einer PMe_2 -Brücke inäquivalent und liefern im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale, deren gemittelte Verschiebung sowie $^{31}\text{P-H}$ -Kopplungskonstanten und Aufspaltungsmuster jedoch recht gut mit denen der nicht Cp-verbrückten Analoga übereinstimmen [3]. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren zeigen mit dem Auftreten nur einer Resonanzlinie für **3**, die im Fall von **3b** mit $\delta - 269.1$ ppm extrem hochfeldverschoben ist, die Äquivalenz beider Brücken-P-Atome an. Dass die zwei P-Atome die zwei Metallzentren verbrücken, beweist eindeutig die Intensität der Satellitensignale im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **3b**, die durch die $^{183}\text{W}^{31}\text{P}$ -Spin-Spin-Kopplung entstehen [4].

Ein ähnliches Intensitätsverhältnis zwischen den Satellitensignalen der WP-Kopplung und dem Hauptsignal im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum finden wir für **4**. Im Unterschied zu **3b** erfolgt die Absorption jedoch um mehr als 300 ppm zu tieferem Feld. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** liefert ein Resonanzsignal bei $\delta - 13.78$ ppm, das durch Kopplung mit einem ^{31}P -Kern zu einem Dublett ($^2J(\text{PH})$ 28.3 Hz) aufgespalten ist [5]. Dieses Dublett wiederum weist Satellitensignale durch Kopp-

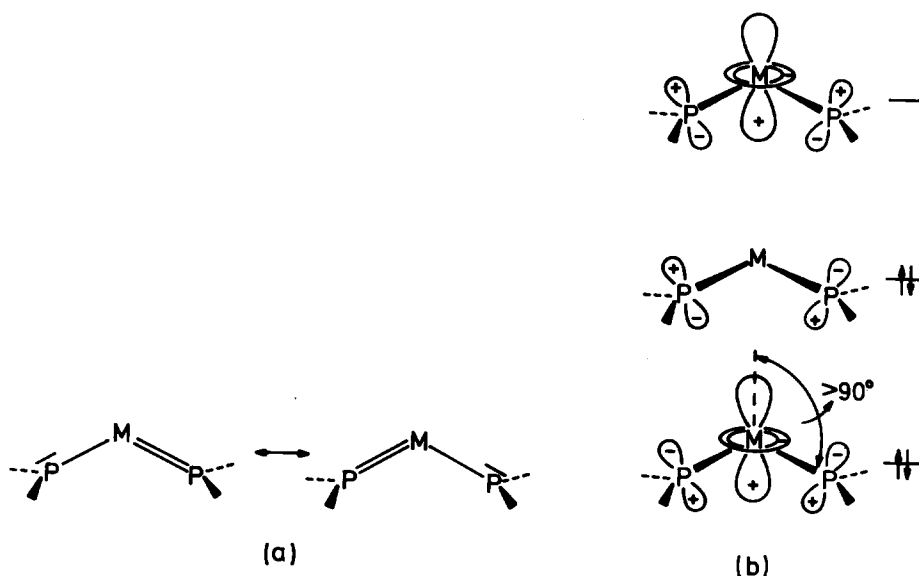


Fig. 1. Qualitative Beschreibung der PMP-Bindung in **7** (M = Mo, W): (a) Resonanzstruktur, (b) MO-Betrachtung nach Ref. 7.

lung des Protons mit ^{183}W auf, deren Intensität die Brückenfunktion des Wasserstoffs zwischen zwei W-Zentren bestätigt (vergl. Ref. 4).

Setzt man Lösungen von **3** längere Zeit erhöhten Temperaturen aus, so kann man ein neues Produkt isolieren, das eine CO-Gruppe weniger als **3** trägt [6].

Wie NMR-spektroskopische Untersuchungen eindeutig belegen, bleiben alle übrigen Ligandeneinheiten aus **3** in **7** erhalten, jedoch erfahren diese im Vergleich zu **3** eine signifikante Änderung in ihrer chemischen Umgebung. Durch selektive Entkopplungsexperimente mit den vier Resonanzsignalen der Cp-Protonen und ^{13}C -Kernen konnten wir die Existenz zweier verschiedener Cp-Ringe nachweisen, wohingegen die zwei Me-Gruppen der SiMe_2 -Brücke äquivalent sind. Demnach muss zumindest auf der NMR-Zeitskala die Molekülstruktur von **7** eine Spiegelebene besitzen, die das Si-Atom und die beiden Metallzentren enthält. Das Auftreten nur einer Resonanzlinie im ^{31}P -NMR-Spektrum von **7** kann im Zusammenhang mit der Molekülsymmetrie dann nur so gedeutet werden, dass beide PMe_2 -Liganden spiegelbildlich an einem Metallzentrum gebunden sind. Die im Vergleich zu **3b** ungewöhnliche grosse $^{183}\text{W}^{31}\text{P}$ -Spin-Spin-Kopplung von $J(\text{WP})$ 389.1 Hz im ^{31}P -NMR-Spektrum von **7b** spricht für eine partielle Phosphor-Metall-Doppelbindung. Eine solche partielle Doppelbindung lässt sich durch die Ausbildung eines PMP-Heteroallylsystems (M = Mo, W) erklären, das durch die Wechselwirkung der doppelt besetzten P-Donororbitale der zwei PMe_2 -Liganden mit dem leeren d_{z^2} -Orbital des Metalls ermöglicht wird (Fig. 1) [7]. Diese allein kann aber nicht für die in den ^1H -NMR-Spektren von **7** beobachtete Inäquivalenz der Methylsubstituenten an den P-Atomen verantwortlich sein, zumal selbst eine "echte" PM-Doppelbindung nicht konformationsstabil ist [8]. Die sterische Fixierung der PMe_2 -Liganden könnte jedoch durch die Komplexbildung des PMP-Heteroallylliganden als Vier- π -Elektronendonator am zweiten Metallzentrum erfolgen (Schema 1). Gestützt wird

TABELLE 1
NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON 3a, 3b, 4, 7a UND 7b^a

Verbindung	SiMe ₂	PMe ₂	Cp	Andere
¹ H ^b				
3a	0.24 (s, 6H)	1.06 (vt, 4.5 ^c , 6H) 2.04 (vt, 4.4, 6H)	4.58 (t, 2.0 ^d , 4H) 4.92 (t, 2.0, 4H)	
3b	0.26 (s, 6H)	1.20 (vt, 4.0, 6H)	4.57 (t, 2.0, 4H)	
4 ^c	-0.23 (s, 3H) -0.04 (s, 3H)	2.41 (vt, 4.1, 6H) 1.38 (vd, 9.4, 3H)	4.86 (t, 2.0, 4H) 3.66 (s, 2H); 4.74 (s, 2H)	μH: -13.78 (d, 1H) ² J(PH) 28.3; ¹ H(WH) 39.6 Hz
7a	-0.06 (s, 6H)	1.98 (vd, 9.9, 3H) 1.46 (vd, 9.5, 6H)	4.77 (s, 2H); 4.99 (s, 2H) 3.91 (t, 2.0, 2H); 5.07 (t, 2.0, 2H)	
7b	-0.11 (s, 6H)	1.74 (vd, 8.1, 6H) 1.68 (vd, 9.8, 6H)	4.73 (m, 2H); 5.44 (t, 2.0, 2H) 3.97 (t, 2.0, 2H); 5.01 (t, 2.0, 2H)	
¹³ C ^f	-1.30 (s)	1.76 (vd, 8.1, 6H) 24.82 (m)	4.68 (m, 2H); 5.39 (t, 2.0, 2H) 91.16; 96.44; 97.13 (s)	CO: 236.92 (m) 237.79 (t, 18.2)
7b	-0.79 (s)	29.37 (vt, 5) 24.48 (m)	85.84; 89.34; 94.99 (s) 90.44; 94.66; 97.30 (s)	225.45 (t, 10.3) 225.79 (m)
³¹ P ^g		28.69 (vt, 9.2) -169.3	82.10; 89.35; 93.22 (s)	
3a		-269.1; ¹ J(WP) 157.4		
3b		57.6; ¹ J(WP) 200.6		
4 ^c		146.0		
7a		74.0; ¹ J(WP) 389.1; ² J(WP) 95.4 Hz		
7b				

^a Toluol-d₆; δ (ppm), rel. TMS für ¹H- und ¹³C-NMR; Angaben in Klammern: Aufspaltungsmuster, Abstand der Multiplletlinien in Hz, Integral. ^b 400 MHz.
^c Linienabstand durch ³¹P¹H- bzw. ³¹P¹³C-Spin-Spin-Kopplung. ^dJ(HH). ^e 220 K. ^f 100 MHz. ^g 40.5 MHz, rel. 85% H₃PO₄ extern.

diese Annahme durch das Auftreten einer zweiten WP-Kopplung von $J(\text{WP})$ 95.4 Hz im ^{31}P -NMR-Spektrum von **7b**. Diese wäre nicht mit einer $^2J(\text{WP})$ -Kopplung über die WW-Bindung zu verstehen, da solche Kopplungen in unsymmetrisch substituierten Bis(cyclopentadienylmetall)carbonyl-Komplexen bisher weder im Fall einer Metall-Metall-Einfach- noch -Dreifachbindung beobachtet wurden [9,10]. Um der Elektronenbilanz Rechnung zu tragen, dürfte das Metallzentrum **b** nur einen, a dagegen zwei Carbonylliganden besitzen [11].

Zur experimentellen Bestimmung der $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -Spin-Spin-Kopplung ist beabsichtigt, eine PMe_2 -Gruppe in **7** durch einen PR_2 -Liganden ($\text{R} \neq \text{Me}$) zu substituieren, um Rückschlüsse auf die Art der PP-Wechselwirkung zu erhalten [12]. Eine Strukturanalyse zur Klärung der Bindungsverhältnisse in der PMP-Einheit ist in Arbeit [14].

Experimenteller Teil:

1. *Oxidative Addition von Tetramethyldiphosphan (2) an 1a*. 760 mg (1.39 mmol) des Mo-Komplexes **1a** werden mit 205 mg (1.68 mmol) **2** in 50 ml Toluol unter Rühren 2 h am Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wird über eine Chromatographiesäule (Toluol, SiO_2) filtriert, das orangefarbene Eluat bis zur beginnenden Kristallisation des Produktes eingeeengt, mit Hexan überschichtet und zwei Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Orangefarbene Kristalle: 500 mg (58.8%). $F_p > 250^\circ\text{C}$. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$: 1945, 1938, 1845 (ss) cm^{-1} . Gef.: C, 39.26; H, 4.23. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}$ ber.: C, 39.23; H, 4.28%.

2. *Oxidative Addition von 2 an 1b*. 335 mg (0.46 mmol) des W-Komplexes **1b** werden mit 56.6 mg (0.464 mmol) **2** in 50 ml Toluol wie unter 1. umgesetzt. Nach 19 h wird analog 1. aufgearbeitet. Man erhält drei Fraktionen: 1. Fraktion: 35 mg Ausgangsprodukt; 2. Fraktion: **3b**, orangefarbene Kristalle, 95 mg (28.8% bezogen auf umgesetztes **1b**). $F_p > 250^\circ\text{C}$. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$: 1939, 1922, 1855 (ss) cm^{-1} . Gef.: C, 30.20; H, 3.36. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{P}_2\text{SiW}_2$ ber.: C, 30.48; H, 3.33%. 3. Fraktion: **4**, orangefarbene Nadeln, 55 mg (18.2%). F_p 228°C. IR (Toluol) $\nu(\text{CO})$: 1959 (ss), 1925 (s), 1874 (ss), 1860 (sh) cm^{-1} . Gef.: C, 29.70; H, 2.92. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{PSiW}_2$ ber.: C, 29.69; H, 2.91%.

3. *Thermolyse von 3a*: 310 mg (0.51 mmol) **3a** werden in 25 ml Mesitylen 4 h bei 140°C gerührt. Der zur Trockne eingeeengte Reaktionsrückstand wird in Hexan umkristallisiert. Dunkelrote, quaderförmige Nadeln: 256 mg (88.9%). $F_p > 250^\circ\text{C}$. IR (Toluol) $\nu(\text{CO})$: 1923, 1859, 1827 (ss) cm^{-1} . Gef.: C, 39.06; H, 4.53. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Mo}_2\text{O}_3\text{P}_2$ ber.: C, 39.05; H, 4.49%.

4. *Thermolyse von 3b*: Eine Lösung von **3b** in Toluol- d_8 wird im abgeschmolzenen NMR-Rohr auf 120°C erwärmt und in mehreren Zeitintervallen ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 70 h beobachtet man eine über 92%ige Umsetzung von **3b** nach **7b**. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **7b** sind in ihrem Habitus und in den Verschiebungen sowie Kopplungskonstanten nahezu identisch mit **7a** (s. Tab. 1).

Literatur

- 1 (a) J.S. Drage und K.P.C. Vollhardt, *Organometallics* 5 (1986) 280; (b) M.E. Wright, T.M. Mezza, G.O. Nelson, N.R. Armstrong, V.W. Day und M.R. Thompson, *ibid.*, 2 (1983) 1711; (c) H. Werner, H.J. Scholz und R. Zolk, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4531; (d) N.E. Schore, C.S. Ilenda, M.A. White, H.E.

- Bryndza, M.G. Maturro und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7451; (e) R. Baumann und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C33.
- 2 (a) W. Abriel und J. Heck, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 363; (b) II. Mitteilung: Ch. Elschenbroich, J. Heck, W. Massa und R. Schmidt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 319; I. Mitteilung: Ch. Elschenbroich, J. Heck, W. Massa, E. Nun und R. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2905.
 - 3 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.
 - 4 Aufgrund der Isotopenhäufigkeit von ^{183}W beträgt die Intensität der Satellitensignale, die durch Kopplung des beobachteten Kernes mit dem ^{183}W -Kern entstehen, etwa 17% der Intensität des Hauptsignals, falls der beobachtete Kern nur an ein W-Zentrum gebunden ist. Durch Bindung an zwei identische W-Zentren verdoppelt sich die Wahrscheinlichkeit, mit einem ^{183}W -Kern zu koppeln, so dass die Intensität der Satellitensignale auf ungefähr 34% der Intensität des Hauptsignals anwächst.
 - 5 Eine ähnliche Hochfeldverschiebung wird auch für das brückenständige Proton in $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2^-(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)$ gefunden: $\delta(\mu\text{-H}) - 11.73$ ppm (s. Ref. 3)
 - 6 Sowohl **3a** wie auch **7a** zeigen in EI-MS-Untersuchungen den gleichen Molpeak $m/e = 588$, der mit dem erwarteten Wert von **7a** (berechnet mit ^{98}Mo) übereinstimmt. Der geringe Unterschied im C- sowie H-Gehalt zwischen **3a** und **7a** hat uns veranlasst, die CH-Analyse von **7a** mehrfach durchzuführen: gef. C, 39.05, 39.09, 39.05; H, 4.49, 4.57, 4.54. Die gute Reproduzierbarkeit und die sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten bestätigt die Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Mo}_2\text{O}_3\text{P}_2$ für **7a** (s. Experimenteller Teil).
 - 7 P. Kubáček, R. Hoffmann und Z. Havlas, *Organometallics*, 1 (1982) 180.
 - 8 K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 103.
 - 9 H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) 45.
 - 10 C.G. Young, M. Minelli, J.H. Enemark, G. Miessler, N. Janietz, H. Kauermann und J. Wachter, *Polyhedron*, 5 (1986) 407.
 - 11 Die ^{13}C -NMR-Signale der CO-Liganden erhärten ebenfalls die in Schema 1 vorgeschlagene Struktur. Sie weisen ein Integralverhältnis von ungefähr 1/2 auf, wobei das kleinere Signal zu einem reellen Triplet und das größere zu einem Fünflinien-Multiplett eines typischen $\text{A}[\text{X}]_2$ -Systems aufgespalten ist, dessen X,X' -Kopplung in der Grössenordnung der AX-Kopplung liegt [13] (s. a. Ref. 12). Die grosse AX-Kopplung (25–30 Hz) des Multipletts fällt etwas grösser als die Kopplungskonstante des Triplets mit $J_{\text{PC}} = 18.2$ bzw. 10.3 Hz aus (s. Tab. 1).
 - 12 Vorläufige Spektrensimulationen für die ^{13}C -NMR-Signale der CO-Gruppen von **7a** bei δ 236.92 ppm sowie der Me-Substituenten der PMe_2 -Liganden bei δ 24.48 ppm weisen auf eine $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -Spin-Spin-Kopplung hin, deren Grössenordnung 20 ± 10 Hz betragen muss. Experimentell konnte jedoch für einen PWP-Dreiring ein $J(\text{PP})$ 400 Hz bestimmt werden (s. Ref. 8), so dass unter Berücksichtigung der kleinen PP- und einer zweiten WP-Kopplung in **7b** die Annahme eines PMP-Dreirings nicht sinnvoll erscheint.
 - 13 D.A. Redfield, L.W. Cary und J.H. Nelson, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 50.
 - 14 *Anmerkung bei der Korrektur*: erste Ergebnisse aus der Röntgenstrukturanalyse von **7a** bestätigen den Strukturvorschlag für **7** in Schema 1 (W. Abriel, persönliche Mitteilung).