

## Niederkoordinierte Phosphorverbindungen

### LXVI \*. Ein 1,6-Diphospha-1,5-hexadien als zweizähliger $\eta^1$ -Ligand eines Molybdän(0)-Komplexes mit fluktuierender Struktur

R. Appel\*, J. Hünerbein, F. Knoch und M. Nieger

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)*  
(Eingegangen den 26. November 1987)

#### Abstract

1,6-Diphospha-1,5-hexadiene (II) has been prepared and its structure determined by X-ray crystallography. The reaction of II with the norbornadiene complex, III, yielded the first chelate ever of a 1,6-diphospha-1,5-hexadiene, IV. Its structure was also determined by an X-ray diffraction study. In solution IV has a fluctuating structure which could be described as a conformational isomerization.

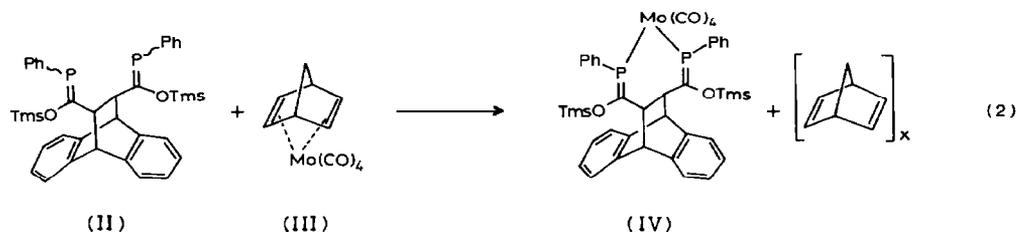
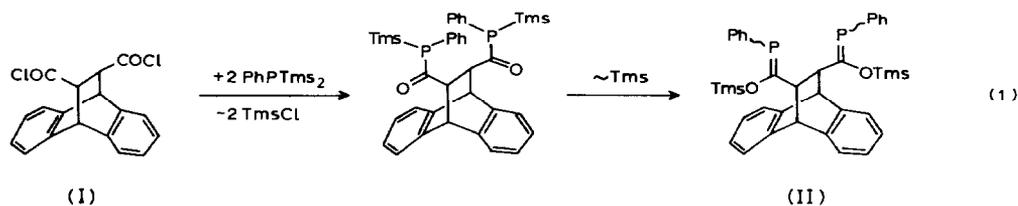
#### Zusammenfassung

Das 1,6-Diphospha-1,5-hexadien II wurde dargestellt und kristallographisch untersucht. Die Umsetzung von II mit dem Norbornadien-Komplex III lieferte den ersten Chelatkomplex eines 1,6-Diphospha-1,5-hexadiens IV. Seine Struktur wurde ebenfalls durch Röntgenbeugungsanalyse ermittelt. In Lösung zeigt IV das dynamische Phänomen einer fluktuierenden Struktur, das als Konformationsisomerisierung identifiziert werden konnte.

---

Das steigende Interesse an der Komplexbildung mit Phosphaalken-Liganden spiegelt sich in zahlreichen Publikationen der jüngsten Zeit wider. Ihre Koordination an das Metall ist prinzipiell sowohl über das freie Elektronenpaar des Phosphors ( $\eta^1$ -Koordination) als auch über das  $(3p-2p)$ - $\pi$ -System ( $\eta^2$ -Koordination) möglich [1]. Kombinationen beider Varianten [2,3] sowie Phosphaalkenkomplexe, bei denen zwei PC-Doppelbindungen an ein Metallatom koordiniert sind, konnten ebenfalls realisiert werden [4–6]. Chelatkomplexe von Phosphaalkenen waren dagegen noch nicht bekannt.

\* LXV. Mitteilung: R. Appel und J. Hünerbein, *Tetrahedr. Lett.*, im Druck.



Unsere jüngsten Studien zeigen nun, dass neben 1,4-Diphospha-1,3-butadien [7] auch das 1,6-Diphospha-1,5-hexadiengerüst in der Lage ist, als zweizähliger Ligand zu fungieren. Wir berichten hier über ein Beispiel dieses Typs, welches sich zudem durch ein interessantes dynamisches Lösungsverhalten auszeichnet.

II ist aus dem Säurechlorid I [8\*] und Phenylbis-(trimethylsilyl)phosphan leicht zugänglich (Gl. 1) und liegt in Lösung aufgrund der spektroskopischen Befunde als Gemisch von vier Konfigurations- und Konformationsisomeren vor, die im Gleichgewicht miteinander stehen. Hieraus kristallisiert ein symmetrisches Isomer aus, dessen Zusammensetzung durch eine korrekte Elementaranalyse belegt ist. Seine Struktur wurde mit Hilfe einer röntgenographischen Untersuchung ermittelt, nach der beide PC-Doppeldbindungen *E*-konfiguriert vorliegen (Fig. 1a).

Mit III [9] lässt sich das Isomerengemisch von II quantitativ zu dem Chelatkomplex IV umsetzen (Gl. 2). Wie aus dessen Röntgenstruktur (Fig. 1b) hervorgeht,

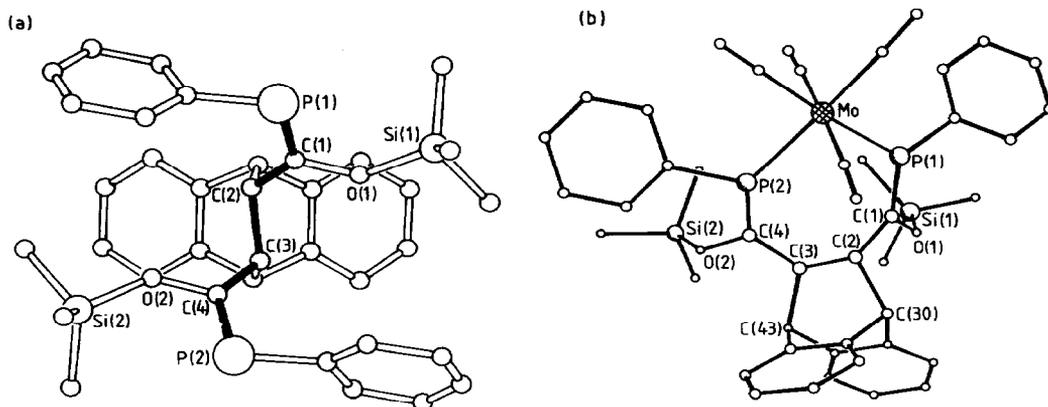


Fig. 1. (a) Plotterbild von II. (b) Plotterbild von IV.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

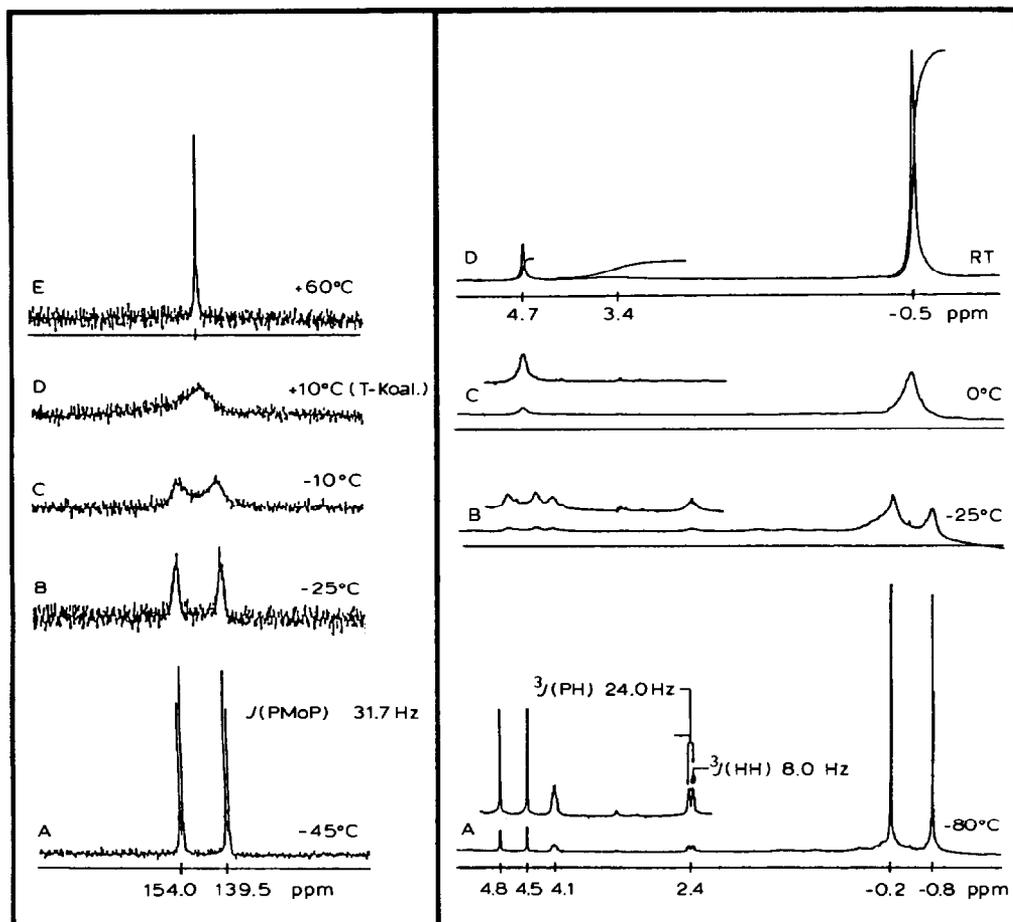


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des  $^{31}\text{P}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (rechts, ohne Aromatensignale) von IV.

ist das Metall an das bezüglich der PC-Doppelbindung zweifach *Z*-konfigurierte Isomer des 1,6-Diphospha-1,5-hexadiens II gebunden.

Am Molybdänatom sind die beiden  $\eta^1$ -koordinierten Phosphaalkeneinheiten *cis*-ständig angeordnet, womit im IR-Festkörperspektrum das für  $\text{ML}_2(\text{CO})_4$ -Moleküle mit einer derartigen Konfiguration charakteristische Erscheinungsbild von vier CO-Valenzschwingungsbanden im Einklang steht [10,11].

In Lösung zeigt IV ein dynamisches Verhalten, das sich in einem temperaturabhängigen Erscheinungsbild der Kernresonanzspektren äussert (Fig. 2). So ist bei tiefer Temperatur eine Inäquivalenz der durch die  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Einheit verbundenen Molekülhälften zu beobachten, so dass die Phosphoratome als AB-Spinsystem erscheinen. Entsprechend tritt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Verdopplung der Signale der Trimethylsilylprotonen sowie der C(30)/C(43)-ständigen Wasserstoffatome ( $\delta$  4.5/4.8 ppm) auf. Die Protonen an C(2) und C(3) zeigen neben ihrer  $^3J(\text{PH})$ -Kopplung von 8.0 Hz eine stark differierende  $^3J(\text{PH})$ -Kopplung. Sie beträgt im Falle des bei  $\delta$  2.4 ppm absorbierenden H-Atoms 24.0 Hz, während die des tieffeldverschobenen Protons ( $\delta$  4.1 ppm) wesentlich geringer ausfällt, doch wegen

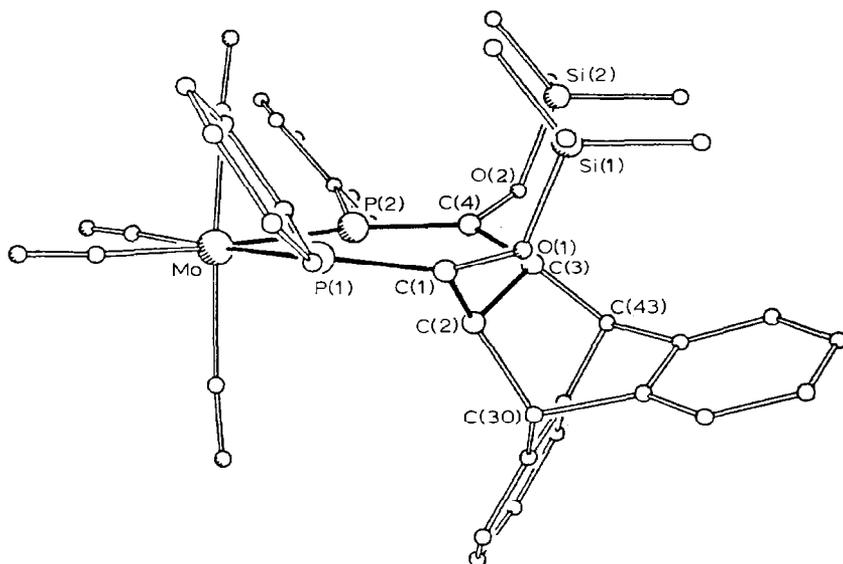


Fig. 3. Seitenansicht von IV zur Verdeutlichung des unsymmetrischen Aufbaues des flächig gekennzeichneten Chelatrings.

der Signalverbreiterung nicht exakt zu bestimmen ist. Die Zuordnung der Konstanten ist durch eine phosphorentkoppelte  $^1\text{H-NMR}$ -Tieftemperaturaufnahme abgesichert.

Diese in Lösung energieärmste Struktur von IV ist nach der Röntgenbeugungsanalyse mit der im kristallinen Zustand identisch. Die in Fig. 3 gewählte Molekülansicht verdeutlicht den unsymmetrischen Aufbau, der mit der unterschiedlichen kernresonanzmagnetischen Umgebung der Atome des siebengliedrigen Chelatrings (flächig gekennzeichnet) sowie ihrer Substituenten im Einklang steht.

Bei Temperaturerhöhung tritt eine zentrosymmetrische Koaleszenz der Signale der korrespondierenden Atompaare ein. Die freie Aktivierungsenthalpie am Koaleszenzpunkt errechnet sich zu  $G^* = 52.7 \pm 0.8 \text{ kJ/mol}$  [12,13]. Dieser geringe

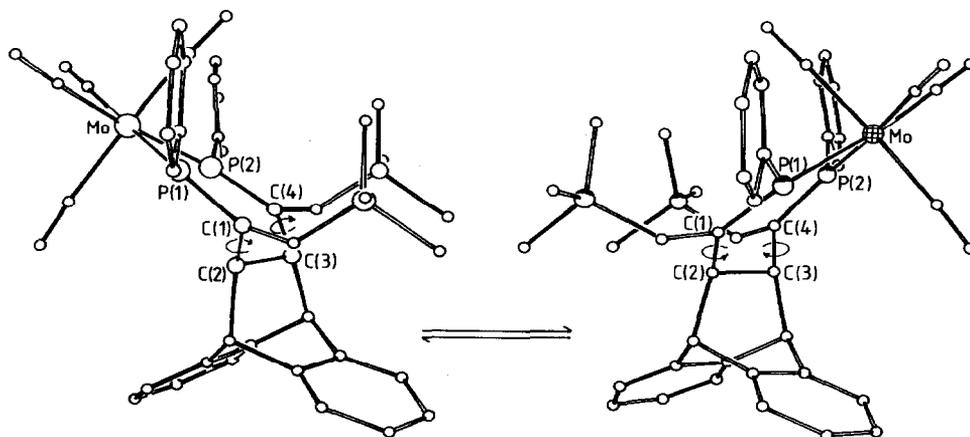


Fig. 4. Konformationsisomerisierung von IV (links Kristallstruktur, rechts Modell).

Energiebetrag deutet auf eine Erhaltung der *cis*-Orientierung der Phosphaalkenliganden während des Prozesses hin; eine Annahme, die durch das Raumtemperatur-IR-Lösungsspektrum bestätigt wird, welches wie das Festkörperspektrum vier Carbonylbanden zeigt.

Aufgrund der spektroskopischen Befunde und der Kenntnis der bei tiefer Temperatur vorliegenden Struktur ist das dynamische Lösungsverhalten mit einer Inversion des siebengliedrigen Chelatringes im Sinne einer entarteten Konformationsisomerie schlüssig zu erklären. Sie beruht auf der gegensinnigen Rotation der brückenständigen, *trans*-konfigurierten CC-Bindungen (C(1)/C(2) und C(3)/C(4)), wodurch zwangsläufig die von den beiden Phosphaalkeneinheiten und der Molybdänbrücke eingenommene Ebene in der in Fig. 4 veranschaulichten Weise umklappt. Hierbei wird eine energiereichere, jedoch symmetrische Molekülgeometrie durchlaufen, die sich in den Hochtemperatur-NMR-Spektren (Fig. 2) im Bereich des schnellen Positionswechsels der fluktuierenden Atome widerspiegelt.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. NMR-Spektren:  $^{13}\text{P}$ -NMR: Varian FT 80 A, 32.2 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WM 400, WH 90,  $^1\text{H}$ -NMR: Bruker WM 400, WH 90, IR: Perkin-Elmer Typ 457, MS: Kratos MS 50, Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, 5480 Remagen.

#### *Bicyclo-[2.2.2]-2,3:5,6-dibenzocta-2,5-dien-trans-7,8-bis-(P-Phenyl-trimethylsiloxy-methylenphosphan) (II)*

Wegen der Lichtempfindlichkeit von II werden alle Arbeitsoperationen unter Lichtausschluss durchgeführt. Zu einer Lösung von 10.2 g (40 mmol) Phenylbis-(trimethylsilyl)-phosphan in 30 ml Acetonitril werden bei Raumtemperatur 6.6 g (20 mmol) I in 80 ml Acetonitril langsam zugegeben (ca. 2 h). Anschliessend lässt man bei Raumtemperatur ca. 5 h rühren wobei II als farbloses Pulver ausfällt. Man filtriert ab und wäscht mehrmals mit ca. 10 ml Acetonitril. Ausbeute 10.8 g (86.7%). Durch Umkristallisieren in Toluol/Acetonitril (1/1) erhält man farblose Kristalle des röntgenographisch untersuchten Isomers. Schmp.  $120^\circ\text{C}$  (Zersetzung).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 142.3 (s), 144.0 (s), 144.3 (s), 144.7 (s).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): -0.2-0.1 (18H, SiCH), 3.0-4.8 (4H, CH), 6.9-7.7 (18H, arom. H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): -0.9-1.1 (SiC), 48.0-55.9 (CH), 122.5-143.6 (arom. C), 205.5 (d,  $J(\text{PC})$  61.5 Hz, P=C), 206.5 (d,  $J(\text{PC})$  60.8 Hz), 214.8 (d,  $J(\text{PC})$  52.0 Hz), 215.6 (d,  $J(\text{PC})$  52.8 Hz), P=C. MS (70 eV,  $100^\circ\text{C}$ ): 623 (20%,  $M^+$ ).

Analysen: Gef.: C, 69.28; H, 6.40; P, 9.90; Si, 8.97.  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2$  (622.83) ber.: C, 69.42; H, 6.42; P, 9.95; Si, 9.02%.

*Röntgenstrukturdaten von II.* Wegen Zersetzung des Kristalls bei RT konnte lediglich die Struktur bestätigt werden ( $R$  17%). Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a$  1512.0(5),  $b$  1250.0(5),  $c$  2168.4(11) pm,  $\beta$   $100.14(4)^\circ$ ,  $V$   $4035.7(32) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $d_{\text{ber.}}$  1.03 g/cm $^3$ ,  $Z = 4$ . Die Struktur wurde nach direkten Methoden (SHELXTL) ermittelt.

#### *Tetracarbonyl-cis-[Bicyclo-[2.2.2]-2,3:3,5-dibenzocta-2,5-dien-trans-7,8-bis-(P-Phenyl-trimethylsiloxy-methylenphosphan)]molybdän(0) (IV)*

6.22 g (10 mmol) II und 3.0 g (10 mmol) III werden in 60 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur ca. 60 h unter Lichtausschluss (siehe Darst. von II)

gerührt. Nach Abtrennen des Norbornadienpolymers wird das Filtrat zur Trockne eingengt und mit n-Hexan aufgenommen, wobei IV als gelbes Pulver ausfällt. Ausbeute 5.1 g (62%). Umkristallisation in n-Hexan (60 °C) ergibt gelborange Kristallnadeln. Schmp. 148 °C (Zersetzung).  $^{31}\text{P}$ -NMR (d-Tol., 60 °C,  $\delta(\text{ppm})$ ): 146.7 (s); ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -45 °C,  $\delta(\text{ppm})$ ): AB-System:  $\delta(\text{A})$  139.5,  $\delta(\text{B})$  154.0,  $J(\text{PMoP})$  31.7 Hz.  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta(\text{ppm})$ , Bezifferung nach Fig. 2): -0.14 (s, SiC), 49.2 (s br, C(30)/C(43)), 52.9 (s br, C(2)/C(3)), 123.0–144.2 (arom. C), 198.5 (m), 206.8 (m), 214.5 (m),  $\text{C}\equiv\text{O}/\text{C}(1)/\text{C}(2)$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta(\text{ppm})$ , Bezifferung nach Fig. 2): RT: -0.5 (s br, 18H, SiCH), 3.4 (br, 2H, C(2)H/C(3)H), 7.1–7.8 (18H, arom. H); -45 °C: -0.8 (s, 9H, SiCH), -0.2 (s, 9H, SiCH), 2.4 (dd,  $^3J(\text{PH})$  24.0 Hz,  $^3J(\text{H}(\text{C}(2))\text{H}(\text{C}(3)))$  8.0 Hz, 1H, C(2)H bzw. C(3)H), 4.1 (m, 1H, C(2)H bzw. C(3)H), 4.5 (s, 1H, C(30)H bzw. C(43)H), 4.8 (s, 1H, C(30)H bzw. C(43)H), 7.1–7.8 (18H, arom. H). IR (KBr): 1905s, 1940s, 1955s, 2050m  $\text{cm}^{-1}$ , ( $\text{CHCl}_3$ ): 1900s, 1920s, 1940s, 2020m  $\text{cm}^{-1}$ .

Analysen: Gef.: C, 57.80; H, 4.89; P, 7.38; Mo, 11.40.  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{MoO}_6\text{P}_2\text{Si}_2$  (830.81) ber.: C, 57.83; H, 4.85; P, 7.46; Mo, 11.55%.

*Röntgenstrukturdaten von IV.* Monoklin  $P2_1/c$ ,  $a$  1767.6(6),  $b$  1249.7(4),  $c$  1871.0(8) pm,  $\beta$  93.99(3)°,  $V$  4123  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}}$  1.34 g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$  0.45 mm<sup>-1</sup>. 5385 symmetrie-unabhängige Reflexe, 3248 Reflexe mit  $|F| > 13\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (460 Parameter).  $R = 0.083$  ( $R_w = 0.067$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$ ).

*Abstände (pm):* P(1)Mo 249.6(3), P(2)Mo 251.7(3), P(1)C(1) 168.1(10), P(2)C(4) 169.4(10), C(1)C(2) 151.3(13), C(3)C(4) 150.6(14), C(2)C(3) 155.4(13), C(2)C(30) 157.0(14), C(3)C(43) 156.4(13).

*Winkel (°):* P(1)MoP(2) 93.7(1), C(1)P(1)Mo 122.8(3), C(4)P(2)Mo 134.4(3), P(1)C(1)C(2) 114.7(7), C(3)C(4)P(2) 127.7(7), C(1)C(2)C(3) 113.9(8), C(2)C(3)C(4) 113.6(8), C(1)C(2)C(30) 114.6(7), C(4)C(3)C(43) 111.6(7).

Weitere Einzelheiten der Kristallstruktur von IV können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik (Eggenstein) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52776 des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Literatur

- O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 905 und dort zit. Literatur.
- S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 826.
- R. Appel, C. Casser und F. Knoch, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 213.
- T.A. van der Knaap, L.W. Jenneskens, H.J. Meeuwissen und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C33.
- Saud I. Al-Resayes, S.I. Klein, H.W. Kroto, M.F. Meidine und J.F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 930.
- E. Eshitagh-Hosseini, H.W. Kroto, J.F. Nixon, M.J. Maah und M.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 199.
- R. Appel, W. Schuhn und N. Siabalis, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- Darstellung über Diels–Alder Reaktion von Anthracen mit Fumaroylchlorid.
- M.A. Bennet, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1961) 2037.
- F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- L.E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1961) 25.
- H. Gutowsky und C. Holm, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
- H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 107.