

## Übergangsmetallketen-Verbindungen

### XXX \*. Synthese von Wolframa-phospha-(oxa, thia oder aza)-Cyclopentanon-Komplexen \*\*

Fritz R. Kreissl \* und Matthias Wolfgruber

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

(Eingegangen den 18. April 1988)

#### Abstract

The addition of protic nucleophiles  $H_2X$  ( $X = O, S, NPh$ ) to the phosphinoketene complexes  $Cp(CO)(PMe_3)ClWPR_2(Tol)C=C=O$  ( $R = Me, Ph$ ) affords the organometallic derivatives of  $\gamma$ -lactones,  $\gamma$ -thiolactones and  $\gamma$ -lactams by the elimination of hydrogen chloride. Preparation and spectroscopic data of these novel chelate complexes are reported.

#### Zusammenfassung

Die Addition protischer Nucleophile  $H_2X$  ( $X = O, S, NPh$ ) an Phosphinoketen-Komplexe  $Cp(CO)(PMe_3)ClWPR_2(Tol)C=C=O$  ( $R = Me, Ph$ ) führt unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zur Bildung metallorganischer Derivate von  $\gamma$ -Lactonen,  $\gamma$ -Thiolactonen und  $\gamma$ -Lactamen. Darstellung und spektroskopische Daten dieser neuartigen Chelatkomplexe werden beschrieben.

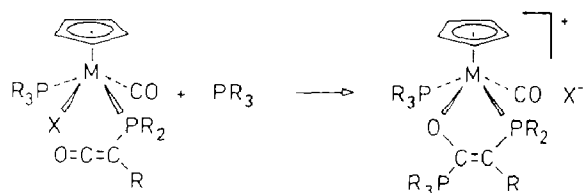
#### Einleitung

Die Addition von Säuren, Alkoholen oder Aminen an komplexgebundene Phosphino- oder Arsinoketene  $Cp(CO)(PMe_3)ClWER_2(R)C=C=O$  ( $E = P, As$ ;  $R = \text{alkyl, aryl}$ ) [2,3] führt wie bei organischen [4] oder Übergangsmetall-substituierten Ketenen [5,6] zu entsprechenden Säuren, Estern oder Amidinen. Demgegenüber bewirkt der Angriff von Lewis-Basen wie Trialkylphosphinen am elektronenarmen zentralen

\* XXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

Ketenkohlenstoffatom unter gleichzeitiger Verdrängung des Halogenliganden aus der Koordinationssphäre des Metalls die Ausbildung ylidischer, fünfgliedriger Metallheterocyclen [7].

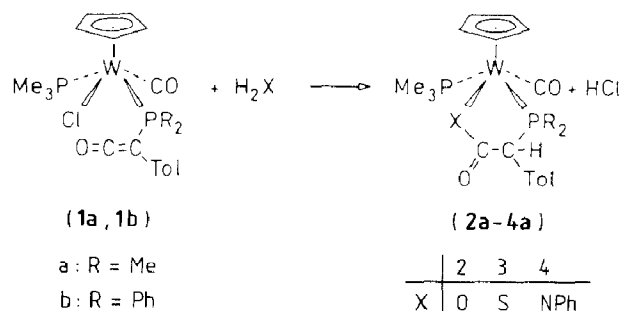


(M = Mo, W; X = Hal;  
R = alkyl, aryl)

Das hierbei erkennbare Zusammenwirken einer reaktiven Ligandenseitenkette mit der labilen Wolfram-Halogen-Bindung sollte weitere interessante Synthesewege für Metallheterocyclen eröffnen, wobei die Addition bifunktionaler protischer Basen  $H_2X$  ( $X = O, S, NC_6H_5$ ) an die Phosphino- oder Arsino-Ketenkomplexe vielversprechend schien.

### Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[diorganylphosphino-(4-methylphenyl)keten]trimethylphosphinwolfram [2,3] (**1a**, **1b**) mit Wasser [8], Schwefelwasserstoff oder Anilin führt in Gegenwart von Natriumcarbonat in guten Ausbeuten zu Derivaten von  $\gamma$ -Lactonen (**2a**, **2b**),  $\gamma$ -Thiolactonen (**3a**, **3b**) und einem  $\gamma$ -Lactam (**4a**).



Die kräftig gelben, diamagnetischen Feststoffe **2a-4a** lösen sich gut in polaren Solventien wie Dichlormethan und sind unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur beständig. Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Infrarot-,  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren gesichert.

### Spektroskopische Untersuchungen

#### IR-Spektren

In den IR-Lösungsspektren der neuen Komplexe (Tab. 1) finden sich im  $\nu(CO)$ -Bereich anstelle der sehr intensiven Ketenstreckschwingung der Edukte (bei 2100

Tabelle 1

IR-Lösungsspektren der Komplexe **2a–4a** im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich ( $\text{cm}^{-1}$ )

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>4a</b>
W–CO	1772vs	1780vs	1772vs	1784vs	1763vs
X–CO	1636vs	1638vs	1607s	1612s	1673s/1596s

$\text{cm}^{-1}$ ) eine oder zwei starke Absorptionen bei ca.  $1600 \text{ cm}^{-1}$  für die Carbonylgruppe des Metallheterocyclus.

Lage und Intensität der Metallcarbonyl-Valenzschwingung ändern sich hingegen kaum, woraus auf vergleichbare sterische und elektronische Verhältnisse am Zentralmetall geschlossen werden kann. Eine IR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs zeigt, dass die Keten-Kombinationsschwingung unmittelbar nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{X}$  verschwindet, jedoch die Absorption der Ringcarbonylfunktion nur langsam an Intensität gewinnt.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2) der Komplexe **2a–4a** tritt gegenüber den Spektren der Ausgangsverbindungen jeweils ein zusätzliches Dublett auf, welches seiner chemischen Verschiebung und <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P–<sup>1</sup>H)-Kopplungskonstante nach dem Methinproton am  $\alpha$ -C-Atom  $\text{PR}_2\text{-CH-CO-}$  zuzuordnen ist. Wie bei einem  $\eta^2$ -Phosphinocarben-Komplex  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{PR}_2}][\text{PF}_6]$  [9] und Wolframaphosphabicyclobutanon-Verbindungen [10] führt der Ringschluss zur magnetischen Nichtäquivalenz beider P-Methylgruppen; folglich werden in den Spektren der Komplexe **2a**, **3a** und **4a** jeweils zwei Dubletts für die  $\text{PMe}_2$ -Protonen beobachtet. Abgesehen von einer Multiplizitätsänderung des  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Signals erfahren die übrigen Resonanzen im Vergleich zu den Edukten nur geringfügige Änderungen.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Die Keten/Lacton-Umwandlung lässt sich in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 3) der Verbindungen **2a** und **2b** gut verfolgen. Das Signal des ursprünglichen zentralen

Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen **2a–4a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Chemische Verschiebungen relativ  $\text{CDHCl}_2 = 5.40$  ppm; Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

$\text{PR}_2$	Tol/Ph	Cp	$\text{PR}_2\text{-CH=}$	$\text{PMe}_3$
<b>2a</b> 1.49(3H,d/8.8) 1.67(3H,d/9.0)	7.10(4H,m) 2.40(3H,s)	5.40(5H,s)	3.47(1H,d/10.0)	1.64(9H,d/9.2)
<b>2b</b> 7.80–7.10 (10H,m)	6.67(4H,m) 2.28(3H,s)	5.10(5H,s)	4.30(1H,d/10.2)	1.80(9H,d/9.6)
<b>3a</b> 1.47(3H,d/8.4) 1.83(3H,d/9.0)	7.19(4H,m) 2.45(3H,s)	5.15(5H,s)	3.90(1H,d/12.4)	1.70(9H,d/9.5)
<b>3b</b> 7.83–7.17 (10H,m)	6.58(4H,m) 2.27(3H,s)	5.03 (5H,t/0.8)	4.41(1H,d/10.1)	1.80(9H,d/9.2)
<b>4a</b> 1.60(3H,d/9.2) 1.81(3H,d/9.0)	7.86–6.67 (9H,m) 2.45(3H,s)	5.19 (5H,t/0.8)	3.64(1H,d/10.2)	1.70(9H,d/9.5)

Tabelle 3

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2a** und **2b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Chemische Verschiebungen relativ  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$  ppm. Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

W-CO	-O-C=O	Tol/PPh	$\text{PR}_2$	Cp	$\text{PR}_2\text{-CH}$	$\text{PMe}_3$
<b>2a</b> 257.1 (dd/20.8/20.8)	180.8 (dd/18.3/7.3)	136.3–128.9 21.2	15.1 (d/30.5) 14.3 (d/34.6)	89.9	30.5 (d/17.9)	16.7 (d/31.7)
<b>2b</b> 255.1 (dd/19.7/19.7)	181.1 (dd/20.5/7.7)	136.6–128.3 21.3		91.7	50.7 (d/22.2)	17.3 (d/30.8)

Ketenkohlenstoffatoms wird hierbei geringfügig nach höheren Feldstärken verschoben. Eine zusätzliche  $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung mit dem  $\text{PMe}_3$ -Phosphoratom führt zum Aufspaltungsmuster eines Doppeldoublets und lässt sich mit dem Ringschluss bestens erklären. Die Grösse der Phosphor-Kohlenstoff-Spin-Spin-Wechselwirkung gleicht Werten, welche für vergleichbare Metallaheterocyclen [11]  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{PMe}_3\text{WR}_2\text{EC}(\text{Tol})=\text{C}(\text{PR}'_3)\text{O}]\text{X}$  ( $\text{R} = \text{alkyl, aryl}$ ;  $\text{Y} = \text{P, As}$ ;  $\text{X} = \text{Hal}$ ) gefunden werden. Die Resonanz des zweiten Ringkohlenstoffatoms liegt in einem Verschiebungsbereich, wie er für  $sp^3$ -hybridisierte C-Atome in Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe zu erwarten ist.

### $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren

Die  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Tab. 4) der Metallaheterocyclen **2a–4a** weisen jeweils zwei von Wolframsatelliten begleitete Doublets auf, wobei sich die Lage des Signals für den Trimethylphosphinliganden gegenüber in **1a** bzw. **1b** kaum verändert. Hingegen erfährt die Resonanz der  $\text{PR}_2$ -Gruppe aufgrund der Addition eines Protons an das benachbarte, carbanionische-Keten-C-Atom eine deutliche Tiefeldverschiebung von ca. 20 ppm.

### Massenspektren

Die EI-Massenspektren der Komplexe **2a–4a** (Tab. 5) weisen als Signal mit der höchsten relativen Masse jeweils das Molekülion  $M^+$  auf. Die Fragmentierung beginnt mit der Abspaltung von Kohlenmonoxid und setzt sich dann mit der parallelen Eliminierung von CO bzw. Trimethylphosphin fort. Besonders cha-

Tabelle 4

$^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2a–4a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Chemische Verschiebungen relativ ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

	W- $\text{PR}_2$ -	W- $\text{PMe}_3$
<b>2a</b>	15.86 (d/33.6 <sup>a</sup> ; 271.6 <sup>b</sup> )	-5.65 (d/33.6 <sup>a</sup> ; 299.1 <sup>b</sup> )
<b>2b</b>	54.53 (d/36.6 <sup>a</sup> ; 265.5 <sup>b</sup> )	-9.13 (d/36.6 <sup>a</sup> ; 302.1 <sup>b</sup> )
<b>3a</b>	16.50 (d/27.5 <sup>a</sup> ; 244.2 <sup>b</sup> )	-12.27 (d/27.5 <sup>a</sup> ; 276.3 <sup>b</sup> )
<b>3b</b>	53.14 (d/15.3 <sup>a</sup> ; 247.2 <sup>b</sup> )	-14.19 (d/15.3 <sup>a</sup> ; 274.7 <sup>b</sup> )
<b>4a</b>	12.14 (d/42.7 <sup>a</sup> ; 265.5 <sup>b</sup> )	-9.04 (d/42.7 <sup>a</sup> ; 285.5 <sup>b</sup> )

<sup>a</sup>  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ , <sup>b</sup>  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ .

Tabelle 5

Massenspektren der Komplexe **2a–4a**,  $m/z$ , rel. Intensitäten in Klammern

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>4a</b>
$[M]^+$	562(42)	686(71)	578(26)	702(22)	637(13)
$[M - CO]^+$	534(8)	658(15)	550(6)	674(4)	609(5)
$[M - CO_2]^+$	518(8)	642(18)			
$[M - CO - CO_2]^+$	490(21)	614(22)			
$[M - CO - PMe_3]^+$	458(6)	582(8)	474(6)	598(9)	533(17)
$[M - 2CO - PMe_3]^+$	430(100)	554(44)	446(38)	570(30)	505(21)

rakteristisch ist im Fall der Verbindungen **2a** und **2b** die Eliminierung von Kohlendioxid aus dem Mutterion  $M^+$  bzw. aus dem Fragmention  $[M - CO]^+$ .

## Diskussion

Mit der Addition protischer Nucleophile des Typs  $H_2X$  ( $X = O, S, NC_6H_5$ ) an Phosphinoketen-Komplexe werden in einfacher Weise neuartige, fünfgliedrige chirale Metallheterocyclen erhalten, wobei der ehemalige prochirale Phosphinoketenligand in einen P/X-Chelatliganden überführt wird. Aufgrund der IR-spektroskopischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs ist primär die Bildung der metallkoordinierten Phosphinoessigsäure bzw. des entsprechenden Essigsäurederivats anzunehmen, auf die dann in einem langsameren zweiten Reaktionsschritt unter intramolekularer Abspaltung von Chlorwasserstoff der Ringschluss erfolgt.

## Experimenteller Teil

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

IR-Spektren: Aufnahme im  $\nu(CO)$ -Bereich, Perkin-Elmer, Model 283 B, LiF-Optik.  $^1H$ -NMR-Spektren: JEOL PMX 60;  $^{31}P$ -NMR-Spektren: Bruker HFX-90;  $^{13}C$ -NMR-Spektren: JEOL FX 90Q.

### 1. 1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2-dimethyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phospha-5-oxa-cyclopentan-4-on (**2a**)

Zu einer Lösung von 0.9 g (1.55 mmol) **1a** in 25 ml Dichlormethan gibt man bei  $25^\circ C$  0.1 ml (5.5 mmol) Wasser, rührt ca. 60 s kräftig und fügt dann 2 g wasserfreies Natriumcarbonat hinzu. Nach 4 h Rühren filtriert man die orangefarbene Reaktionslösung über Filterflocken und chromatographiert das Filtrat anschliessend bei  $-10^\circ C$  über Kieselgel mit Dichlormethan/Ether (5/1). Vierstündiges Trocknen am Hochvakuum ergibt **2a** als orangefarbenes Kristallpulver. Ausbeute 0.76 g (87% bez. auf **1a**). Gef.: C, 42.27; H, 5.12; P, 10.46; W, 32.05.  $C_{20}H_{28}O_3P_2W$  (562.2) ber.: C, 42.37; H, 5.02; P, 11.02; W, 32.70%.

### 2. 1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phospha-5-oxa-cyclopentan-4-on (**2b**)

Wie unter 1. beschrieben setzt man 1.2 g (1.7 mmol) **1b** in 25 ml Dichlormethan mit 0.1 ml Wasser um und arbeitet analog auf. Gelbes Kristallpulver. Ausbeute 0.97

g (83% bez. auf **1b**). Gef.: C, 52.48; H, 4.75.  $C_{30}H_{32}O_3P_2W$  (686.4) ber.: C, 52.50; H, 4.70%.

3. *1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2-dimethyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phospha-5-thia-cyclopentan-4-on (3a)*

Durch eine Lösung von 0.7 g (1.2 mmol) **1a** in 20 ml Dichlormethan leitet man etwa 1 min einen schwachen Strom von Schwefelwasserstoff. Nach Zugabe von 2 g  $Na_2CO_3$  wird die gebildete Suspension kräftig gerührt und das Rohprodukt wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet. Tiefgelbes Pulver. Ausbeute 0.52 g (75% bez. auf **1a**). Gef.: C, 41.90; H, 4.82.  $C_{20}H_{28}O_2P_2SW$  (578.3) ber.: C, 41.54; H, 4.88%.

4. *1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phospha-5-thia-cyclopentan-4-on (3b)*

Analog zu 3. setzt man eine Lösung von 0.85 g (1.21 mmol) von **1b** in 20 ml Dichlormethan mit Schwefelwasserstoff und Natriumcarbonat um. Intensiv gelbe Kristalle. Ausbeute 0.67 g (79% bez. auf **1b**). Gef.: C, 51.20; H, 4.67; P, 8.57; W, 25.49.  $C_{30}H_{32}O_2P_2SW$  (702.5) ber.: C, 51.29; H, 4.59; P, 8.82; W, 26.17%.

5. *1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2-dimethyl-3-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phospha-5-azacyclopentan-4-on (4a)*

Zu einer Lösung von 0.9 g (1.55 mmol) **1a** in 25 ml Dichlormethan werden 0.2 ml (2.1 mmol) frisch destilliertes Anilin und anschliessend 2 g wasserfreies Natriumcarbonat gegeben. Die erhaltene Suspension rührt man 6 h bei 35°C und arbeitet gemäss 1. auf. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wird **4a** als gelbes Pulver isoliert. Ausbeute 0.7 g (71% bez. auf **1a**); Gef.: C, 48.82; H, 5.11.  $C_{26}H_{33}NO_2P_2W$  (637.4) ber.: C, 49.00; H, 5.22%.

## Dank

Wir danken Frl. U. Graf und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Prof. Dr. H.G. Alt, Universität Bayreuth, für die Aufnahme einiger NMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 W.J. Sieber, M. Wolfgruber, N.H. Tran-Huy, H.R. Schmidt, H. Heiss, P. Hofmann und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 341.
- 2 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W.J. 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.*, 117 (1984) 427.
- 4 D. Borrmann, 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 Ketenyl Complexes in the Organic Synthesis, F.R. Kreissl in A. de Meijere und H. tom Dieck (Hrsg.), *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987, S. 105.
- 7 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber und W.J. Sieber, *Organometallics*, 2 (1983) 1266.
- 8 M. Wolfgruber und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) C9.
- 9 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber und W.J. Sieber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C4.
- 10 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W.J. Sieber und K. Ackermann, *Organometallics*, 3 (1984) 777.
- 11 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 175.