

Preliminary communication

Stufenweiser Aufbau von η^4 -koordinierten (*s-cis*)-1-Molybda-2-Phospha-1,3-Dienen

Heinrich Lang ^{*}, Michael Leise, Laszlo Zsolnai und Martin Fritz

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
D-6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. Juli 1990)

Abstract

The step-wise formation of η^4 -coordinated (*s-cis*)-1-molybda-2-phospha-1,3-diene complexes is described: [(Ph)(H)C=C(H)](R)P=MoCp(CO)₂, **Ia**, (R = 2,4,6-^tBu₃C₆H₂O) reacts selectively with one equivalent of Fe₂(CO)₉, **II**, to yield [(Ph)(H)C=C(H)](R)P=MoCp(CO)₂-Fe(CO)₄, **III**; decarbonylation of **III** affords the η^4 -coordinated complex η^4 -{[(Ph)(H)C=C(H)](R)P=MoCp(CO)₂}Fe(CO)₃, **IVa**. However, [(Ph)(H)C=C(H)](R)P=MoCp^{*}(CO)₂, **Ib**, and Fe₂(CO)₉ yield directly the heterobutadiene complex η^4 -{[(Ph)(H)C=C(H)](R)P=MoCp^{*}(CO)₂}Fe(CO)₃, **IVb**. With CpCo(H₂C=CH₂)₂, **V**, the compound η^4 -{[(Ph)(H)C=C(H)](R)P=MoCp(CO)₂}CoCp, **VI**, is formed. The identity of compounds **III**, **IVa**, **b**, **VI** is confirmed by analytical and spectroscopic (IR, MS, ¹H-, ³¹P- and ¹³C-NMR) data as well as by an X-ray diffraction study of η^4 -{[(Ph)(H)C=C(H)](R)P=MoCp(CO)₂}Fe(CO)₃, **IVa**.

Im Gegensatz zu Hauptgruppen-Element-substituierten η^3 -Allyl- [1] und η^4 -Butadien- [2] Übergangsmetall-Komplexen ist über die Einbeziehung eines Metalls in ein acyclisches Allyl- bzw. Butadien-System wenig bekannt [3,4]. Vor kurzem haben wir über die Darstellung des 1-Molybda-2-Phospha-1,3-Diens [(Ph)(H)C=C(H)](R)P=MoCp'(CO)₂ (R = 2,4,6-^tBu₃C₆H₂O; Cp' = η^5 -C₅H₅: **Ia**; η^5 -C₅Me₅: **Ib**) berichtet, das laut Röntgenstrukturanalyse in der (*s-cis*)-Konformation vorliegt [5]. Extended-Hückel-Rechnungen an (H)₂C=C(H)-P(H)=MoCp(CO)₂ haben gezeigt, daß ein zu (*s-cis*)-Butadien analoges π -System vorliegt [6*].

Wir berichten hier über die Umsetzung der 1-Molybda-2-Phospha-1,3-Dien-Verbindung **I** mit Dieisenenneacarbonyl, **II**, und Cyclopentadienyl-Cobalt-bis(ethen), **V**, deren Ergebnis die Butadienanalogie von **I** bestätigt.

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

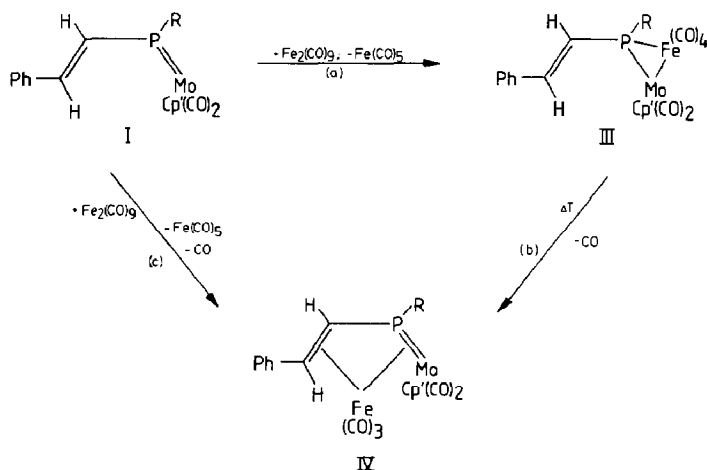
Ergebnisse und Diskussion

$[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})](\text{R})\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2$, **Ia**, ($\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, **II**, in Toluol bei 20°C , unter Eliminierung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, zu Komplex **III**, in dem das 16-Elektronen-Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4$ η^2 an die MoP-Doppelbindung koordiniert ist (Schema 1). 1-Phospha-1,3-Diene $(\text{R})\text{P}=\text{C}(\text{R}')\text{-C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})(\text{R}')$ ($\text{R} = \text{NR}'_2$; $\text{R}' = \text{SiMe}_3$) ergeben dagegen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ η^1 -koordinierte $(\text{CO})_n\text{M}-(\text{R})\text{P}=\text{C}(\text{R}')\text{-C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})(\text{R}')$ -Komplexverbindungen ($\text{M} = \text{Fe}$, $n = 4$; $\text{M} = \text{Mo}$, $n = 5$; $\text{R}, \text{R}' = \text{s.o.}$) [2e]. Verbindung **III** läßt sich nach chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel in 63% Ausbeute als orangefarbiges, luftstabiles Pulver isolieren.

III decarbonyliert in Toluol ab 60°C zu dem η^4 -koordinierten (*s-cis*)-1-Molybda-2-Phospha-1,3-Dien **IVa** (Schema 1). **IVa** wird in ca. 60% Ausbeute erhalten und entspricht in seinem Bau $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Butadien})$, das erstmals von Reihlen in 1930 dargestellt wurde [7].

Nach der Festkörperstruktur (Fig. 1, [8*]) liegt **IVa** als η^4 -metallkoordiniertes Heterobutadien-Derivat vor. Typisch für diesen Strukturtyp ist die annähernd quadratisch pyramidale Anordnung der Liganden um das Eisenatom, wobei eine apicale und zwei basale Positionen von CO-Liganden des Eisens besetzt sind, und die nahezu planare Anordnung des MoPCC-Heterobutadien-Grundgerüsts (die max. Abweichung der vier Atome Mo, P, C(11), C(12) von einer durch diese Atome gelegten besten Ebene beträgt im Mittel nur 1.2 pm). Im Vergleich zu **Ia** zeigt **IVa** eine Bindungsaufweitung der C(11)–C(12)- (**Ia**: 132.4 pm [5]; **IVa**: 141.5 pm) und der PMo-Abstände (**Ia**: 221.7 pm [5]; **IVa**: 229.6 pm) sowie eine Verkürzung der zentralen C(11)–P-Bindung (**Ia**: 181.8 pm [5]; **IVa**: 173.2 pm) auf; dies entspricht Beobachtungen, die an nicht koordinativ gebundenen Butadienen/ η^4 -metallkoordinierten Butadienen gemacht wurden [9].

Mit $[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})](\text{R})\text{P}=\text{MoCp}^*(\text{CO})_2$, **Ib**, ($\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, **II**, wird der entsprechende $\text{Fe}(\text{CO})_3$ η^4 -koordinierte 1-Molybda-2-Phos-



Schema 1. (a) $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$; Toluol, 25°C , 16 h. (b) $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$; Toluol, 60°C , 6 h. (c) $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_5$; Toluol, 25°C , 12 h.

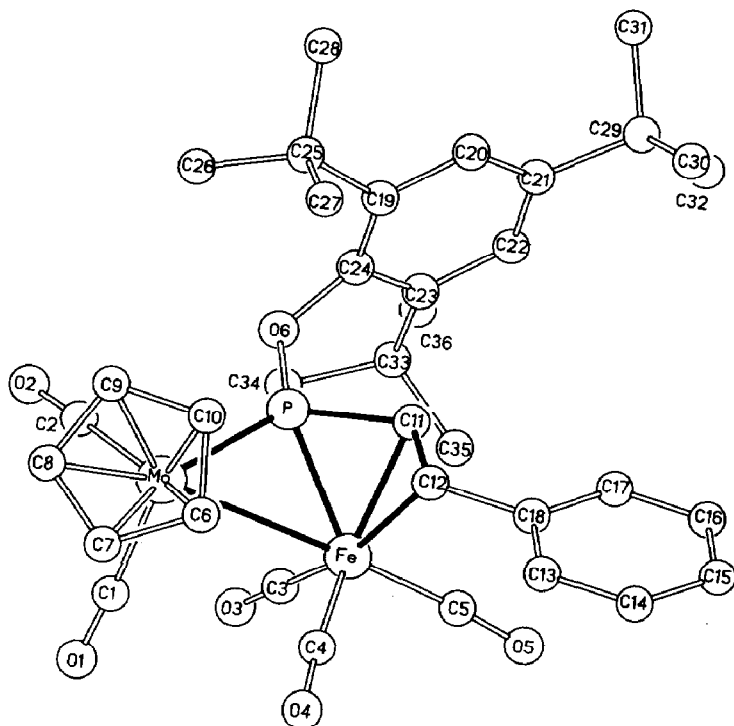
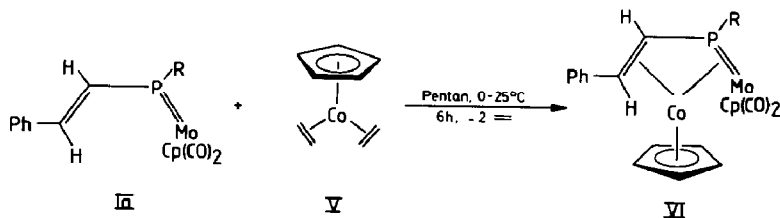


Fig. 1. Molekülstruktur von IVa im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (Grad): Mo–P 229.6(2), P–O(6) 162.9(4), P–C(11) 173.2(6), C(11)–C(12) 141.5(8), Mo–Fe 301.2(2), Fe–P 224.0(2), Fe–C(11) 212.8(6), Fe–C(12) 217.1(6); Mo–P–O(6) 127.7(2), Mo–P–C(11) 123.5(2), P–C(11)–C(12) 115.0(5), Fe–P–O(6) 131.0(2), Fe–C(12)–C(11) 38.4(2), Fe–C(11)–P 46.6(2), Fe–P–Mo 49.2(1), Fe–Mo–P 47.6(0), Fe–P–C(11) 63.3(2), Fe–C(11)–C(12) 72.4(3).

pha-1,3-Dien-Komplex IVb erhalten (Schema 1) [10*,11] Die Isolierung oder intermediäre Charakterisierung einer zu III [10*,11] analogen Verbindung gelang in diesem Fall nicht.

Mit dem "Jonas"-Reagens $\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2$, V, reagiert Ia zu dem CpCo η^4 -koordinierten Komplex VI [10*,11] (Schema 2). Der Bau der Verbindungen IV und VI entspricht dem des klassischen Butadien-Komplexes $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Butadien})$ [7,9] und stellt ein Metall-Phosphoranalogon eines an $\text{Fe}(\text{CO})_3$ bzw. CpCo η^4 -koordinativ gebundenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffes dar.



Schema 2.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Exemplarisch ist für die Produkte **III**, **IVa**, **b** und **VI** die Darstellung der Verbindung **IVa** beschrieben: 500 mg (0.64 mmol) **III** [10*] (Darstellung siehe Schema 1) werden in Toluol bei $60^\circ C$ 6 h gerührt, wobei langsame CO-Entwicklung und eine Farbintensivierung nach rot beobachtet wird. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, Tieftemperatur-Chromatographie ($-20^\circ C$) an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether/ CH_2Cl_2 (10/1–5/1)) und Umkristallisation des Rückstands aus Ether/Petrolether bei $-20^\circ C$ fällt **IVa** in Form von tiefroten Kristallen analysenrein an. Ausbeute: 280 mg (58% bez. auf eingesetztes **III**). Gef.: C, 57.70; H, 5.64; $C_{36}H_{41}FeMoO_6P$ (752.48) ber.: C, 57.46; H, 5.49%. Schmp.: $211^\circ C$ (Zers.). IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(CO) = 2033$ vs, 1978 s, 1953 m, 1932 w, 1907 w, 1881 w cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 200.13 MHz): 1.37 (s, 9H, *p*- 1Bu), 1.60 (s, 18H, *o*- 1Bu), 5.15 (s, 5H, Cp), 7.0–7.35 (m, 5H, Ph), 7.39 (s, 2H, C_6H_2); die olefinischen Protonen können nicht eindeutig zugeordnet werden. ^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 80.015 MHz): 304(s). ^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 50.323 MHz): 31.5 (s, 3C, *p*- 1Bu), 32.2 (d, 1C, $J(PC) = 27$ Hz, C=C), 33.1 (br. s, 6C, *o*- 1Bu), 34.7 (s, 1C, *p*-*ipso*- 1Bu), 36.4 (br. s, 2C, *o*-*ipso*- 1Bu), 67.3 (d, 1C, $J(PC) = 25$ Hz, C=C), 91.1 (s, 5C, Cp), 124.3 (br. s, 2C), 126.7 (s, 2C), 127.2 (s, 1C), 128.8 (s, 2C), 138.5 (br. s, 1C), 142.2 (br. s, 2C), 146.5 (s, 1C), 149.7 (br. s, 1C) [12C, Ph/ C_6H_2], 212.4 (s, 3C, CO–Fe), 235.7 (s, 2C, CO–Mo).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler sind wir für die Aufnahme der MS-Spektren, den Damen K. Rumpf, E. Weiß und Herrn E. Müller für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar. Der Fa. BASF danken wir für eine großzügige Spende an Molybdänhexacarbonyl.

Literatur und Bemerkungen

- z.B. (a) R. Appel, W. Schuhn und F. Koch, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 420; (b) F. Mercier, J. Fischer und F. Mathey, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 357; (c) F. Mercier, C. Hugel-Le Goff und F. Mathey, *Organometallics*, 7 (1988) 955; (d) C. Hugel-Le Goff, F. Mercier, L. Ricard und F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 325; (e) L. Weber, E. Lücke und R. Boese, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 23; (f) A. Marinetti, L. Ricard und F. Mathey, *Organometallics*, 9 (1990) 788.
- z.B. (a) R. Appel, V. Barth und F. Koch, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 938; (b) R. Appel, F. Koch und H. Kunze, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3151; (c) R. Appel, U. Kündgen und F. Koch, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1352; (d) G. Märkl und H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 171; (e) F. Nief und J. Fischer, *Organometallics*, 5 (1986) 877; (f) R. Appel, P. Fölling, W. Schuhn und F. Koch, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 1661; (g) R. Appel, B. Niemann, W. Schuhn und F. Koch, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 932; (h) R. Appel, J. Hünerbein und N. Siabalis, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 779; (i) N.H. Tran Huy, J. Fischer und F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3475; (j) B.A. Boyd, R.J. Thoma, W.H. Watson und R.H. Neilson, *Organometallics*, 7 (1988) 572.
- (a) O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 924; (b) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585; (c) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- (a) H.H. Karsch, H.U. Reisacher, B. Huber, G. Müller, W. Malisch und K. Jörg, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 455; (b) H.H. Karsch, H.U. Reisacher, B. Huber,

- G. Müller, K. Jörg und W. Malisch, *New J. Chem.*, 13 (1989) 319; (c) R. Appel und N. Siabalis, *Phosphorus Sulfur*, 40 (1988) 273.
- 5 H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) 325.
- 6 Die Extended-Hückel-Rechnungen wurden in Anlehnung an von R. Hoffmann et al. beschriebenen Verfahren, unter Verwendung der gewichteten Formel H_{ij} am Modellsystem $(H_2C=CH)(H)P=MoCp(CO)_2$, durchgeführt [12]. Die Parameter entstammen den gleichen bzw. anderen Quellen [13].
- 7 H. Reihlen, A. Gruhl, G. von Hessling und O. Pfrenge, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 482 (1930) 161.
- 8 *Kristallstrukturdaten*: Kristalldimension des vermessenen Kristalls: $0.3 \times 0.2 \times 0.15$ mm; Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, a 885.2(3), b 1023.3(3), c 1975.4(8) pm, α 81.66(3), β 88.94(3), γ 83.33(3)°; V $1758.4(1) \times 10^6$ pm³; $Z = 2$.
- Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer R3 der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 203 K im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ 4328 Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$] gemessen [μ -(Mo- K_α) 8.3 cm⁻¹; Graphitmonochromator, λ 71.069 pm; ω -scan mit $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ min⁻¹ und $\Delta\omega = 0.75$].
- Lösungsmethode (Programmsystem: SHELXTL-PLUS [14]): Direkte Methode. Die Cyclopentadienyl- und Phenyl-Ringe wurden als starre Gruppen mit Wasserstoff-Atomen (C-H 96 pm) in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 4328 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2\sigma(I)$] zu $R = 0.052$ und $R_w = 0.05$ (verfeinerte Parameter: 372).
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54680, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 (a) R. Pettit und G.F. Emerson, in F.G.A. Stone und R. West (Eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*, 1 (1964) 1; (b) A.J. Deeming, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 4 (1982) 425.
- 10 III, IVb und VI wurden durch IR-, MS-, ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren sowie durch Elementaranalyse vollständig charakterisiert.
- 11 H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, Publikation in Vorbereitung.
- 12 (a) T.A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7546; (b) R. Hoffmann und P. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 598; (c) M. Elian und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1058; (d) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397; (e) R. Hoffmann und W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 3179; (f) *ibid.*, 37 (1962) 2872.
- 13 (a) J.F. Halet, R. Hoffmann und J.Y. Saillard, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1695; (b) B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585; (c) J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3219.
- 14 G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988.