

Journal of Organometallic Chemistry, 439 (1992) C11–C15
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22999PC

Preliminary communication

Cycloadditionsreaktionen von Phospheniumkomplexen

VIII *. Regioselektive Cycloaddition chiraler Phosphenium-Komplexe $\text{Cp}(\text{OC})[\text{Ph}_2(\text{R})\text{P}]\text{M}=\text{PPh}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) mit Isothiocyanaten **

Helmut Pfister und Wolfgang Malisch

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
 W-8700 Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Mai 1992)

Abstract

The chiral phosphenium complexes $\text{Cp}(\text{OC}(\text{RPh}_2)\text{P})\text{M}=\text{PPh}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) (**2a–c**) react with the aryl- and alkylisothiocyanates **3a–c** regioselectively to form the four membered metallacycles $\text{Cp}(\text{OC}(\text{RPh}_2)\text{P})\text{M}-\text{PPh}_2-\text{C}(\text{N}-\text{R}')-\text{S}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Et}, \text{}^t\text{Bu}, \text{Ph}$) (**4a–c**) via [2+2]-cycloaddition.

Studien zur Reaktivität von Phosphenium-Metallkomplexen des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{-M}=\text{PR}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) belegen die hohe Bereitschaft der $\text{M}=\text{P}$ -Einheit zu Additionsreaktionen [2], die sich, wie jüngst demonstriert, hervorragend zur Erzeugung von Metallacyclen ausnutzen läßt. Als geeignete Reaktionspartner haben sich Heteroallene erwiesen, speziell Isocyanate und Isothiocyanate [3].

Im folgenden berichten wir über entsprechende Reaktionen von chiralen Phosphenium-Molybdän- und Wolframkomplexen $\text{Cp}(\text{CO})(\text{R}_3\text{P})\text{M}=\text{PR}_2$, die im Hinblick auf stereoselektive Verknüpfungen prostereogener Phosphenium-Einheiten von Bedeutung sind.

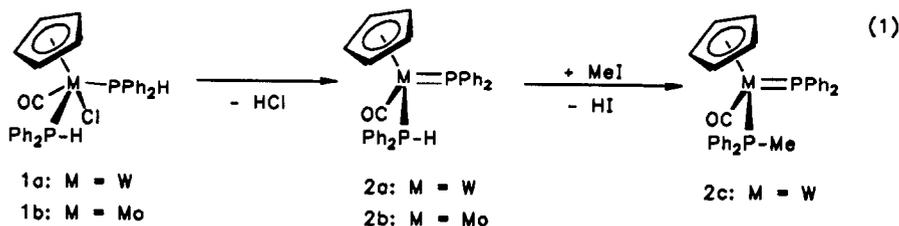
Zunächst interessierte ein möglicher Einfluß der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Phosphanliganden auf den Ablauf und die Regiochemie der Cycloaddition mit Isothiocyanaten im Vergleich zu den zweifach CO-substituierten Systemen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{PR}_2$.

Correspondence to: Prof. Dr. W. Malisch.

* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

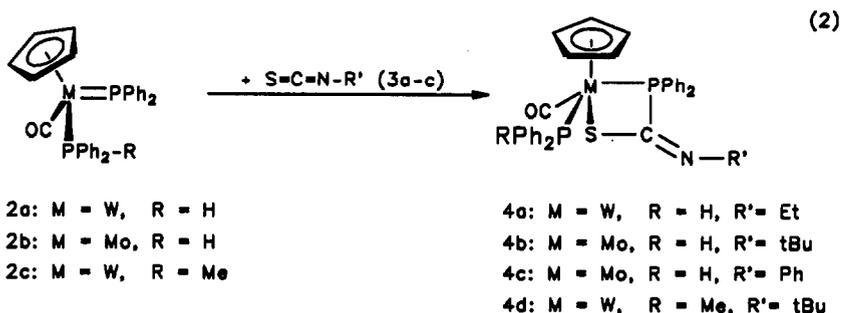
** Diese Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation von H. Pfister, Universität Würzburg.

Als chirale Phospheniumkomplexe wurden die durch Ylid-assistierte Dehydro-



chlorierung der Bis(diphenylphosphan)komplexe **1a,b** leicht zugänglichen Vertreter **2a,b** eingesetzt [1], außerdem der aus **2a** durch Deprotonierung mit Ylid und nachfolgende Alkylierung mit Methyljodid erhaltliche Methyldiphenylphosphan-substituierte Phospheniumkomplex **2c** [1].

Äquimolarer Umsatz von **2a–c** mit den Organoisothiocyanaten **3a–c** ($R' = Et$ (**a**), tBu (**b**), Ph (**c**)) bei Raumtemperatur in Toluol liefert nach ein- bis mehrtägigem Rühren die [2 + 2]-Cycloaddukte **4a–d**. Wie im Falle von **2a,b** nachgewiesen, bedarf es hierzu nicht der vorherigen Isolierung des Phospheniumkomplexes.



Aus Gl. 2 folgt, daß die Isothiocyanate **3** chemoselektiv unter Beanspruchung der C=S-Funktion reagieren, wobei regioselektive Verknüpfung unter M–S und P–C-Bindungsbildung eintritt.

Der Verlauf der Reaktion ist damit identisch zu dem der Reaktion von $Cp(OC)_2M=PR_2$ ($M = Mo, W, R = Alkyl, Aryl$), deren Isothiocyanat-Addukte auch strukturanalytisch charakterisiert sind [3].

4a–d fallen als orangefarbene, niedrig schmelzende Feststoffe an. Sie sind gut löslich in Toluol und Chloroform, schlecht hingegen in Pentan. Die Variation des Metalls und des Restes R' am Phosphanliganden zeigt keine signifikanten Auswirkungen auf den Cycloadditionsvorgang. Lediglich die Ausbeuten, die für die Cycloaddukte **4a–c** mit P–H-funktionellen Phosphanliganden zwischen 40 und 50% liegen, steigern sich beim Übergang zum $MePh_2P$ -substituierten Addukt **4c** auf 73%.

Den Beleg für die Struktur von **4a–d** liefern in erster Linie die ^{31}P -NMR-Spektren. Diese zeigen für den Phosphan- und den Ringphosphor jeweils ein Dublettsignal mit der, für *trans*-ständige Phosphorliganden in tetragonal monopyramidal konfigurierten Halbsandwichkomplexen von Molybdän und Wolfram, charakteristischen Kopplung von 20 bis 26 Hz [4]. **4a–d** zeigen gegenüber den M=P-Edukten **3a–c** eine Hochfeldverschiebung ihrer ^{31}P -NMR-Signale um *ca.* 200 ppm, die $^1J(PW)$ Kopplung erniedrigt sich von 630 Hz für **2a,c** auf 290 Hz für **4a,d**.

Die Ringstruktur mit P–C(*sp*²)-Bindung folgt aus der ¹³C-NMR-Resonanz des Imin-Kohlenstoffs von **3c,d** bei 183.1/179.8 ppm und dessen ¹J(CP)-Kopplung von 55.9/45.0 Hz. Außerdem zeigt sie eine ³J(CPMP)-Kopplung von 11.7/12.7 Hz zum Phosphanliganden.

Zur Zeit prüfen wir das Verhalten von Heteroallenen gegenüber weiteren Pospheniumkomplexen, speziell auch solchen mit prostereogenem Phospheniumliganden und/oder chiraler Hilfsgruppe.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. ¹H-NMR: Bruker AMX 400, ³¹P-NMR: Bruker AMX 400 (H₃PO₄ ext.). ¹³C-NMR: Bruker AMX 400, IR: Gitterspektrometer Perkin Elmer, Modell 283. Schmelzpunkte: DTA.

1. *Carbonyl(chloro)(η⁵-cyclopentadienyl)bis(diphenylphosphan)molybdän(II) (1b)*. Eine Lösung von 1170 mg (4.17 mmol) Cp(CO)₃MoCl und 1720 mg (9.24 mmol) Diphenylphosphan in 35 ml Benzol wird 18 h mit UV-Licht (Hg, 700 W) bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand zur Entfernung überschüssigen Phosphans zunächst in 10 ml Pentan 15 h gerührt, dann filtriert, insgesamt mit 15 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Lösen in 4 ml Toluol wird **1b** durch Zugabe von 15 ml Pentan ausgefällt, abfiltriert, dreimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 2090 mg (95%), orange-farbenes Pulver, Schmp. 189–191°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.96–7.16 (m, 20H, H₅C₆), 7.04 (d, ¹J(HP) = 368 Hz, 2H, PH), 4.84 ppm (t, ³J(HCMoP) = 1.2 Hz, 5H, H₅C₅). ³¹P{¹H}-NMR (C₆H₆/C₆D₆): δ = 45.95 ppm. IR (Benzol): ν(PH) = 2301 (vw), ν(CO) = 1801 (vs) cm⁻¹. Anal. Gef.: C, 60.25; H, 4.44; Cl, 6.54. C₃₀H₂₇ClMoOP₂ (596.89) ber.: C, 60.37; H, 4.56; Cl, 5.94%.

2. *Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(diphenylphosphan)(λ⁴-diphenylphosphandiyl)-molybdän (2b)*. Eine Lösung von 395 mg (0.66 mmol) Cp(CO)(Ph₂HP)₂MoCl (**1b**) in 15 ml Toluol wird bei 0°C tropfenweise mit 60 mg (0.66 mmol) Trimethylmethylenphosphoran, gelöst in 3 ml Toluol, versetzt, wobei sich die Reaktionslösung rotbraun färbt. Nach 1 h Rühren werden 10 ml Ether zugegeben, worauf Grünfärbung eintritt und [Me₄P]Cl ausfällt, das nach weiteren 2 h Rühren bei Raumtemperatur abfiltriert wird. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft, der grüne Rückstand in 6 ml Pentan/Ether (5/1) gelöst, **2b** bei –78°C ausgefroren, abgetrennt, mit 3 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 226 mg (61%) grünes Kristallpulver. Schmp.: 41°C (Zers.). ¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 7.94–6.90 (m, 20H, H₅C₆), 7.28 (dd, ¹J(HP) = 344 Hz, ³J(HPMoP) = 6.4 Hz, 1H, HP), 5.17 ppm (dd, ³J(HCMoP) = 1.4 Hz, ³J(HCMoP) = 0.4 Hz, 5H, H₅C₅). ³¹P{¹H}-NMR (Toluol/Toluol-*d*₈; –5°C): δ = 265.08 (d, ²J(PMoP) = 49.9 Hz, P=Mo), 49.65 ppm (d, ²J(PMoP) = 49.9 Hz, P–H). ¹³C{¹H}-MR (Toluol-*d*₈, –5°C): δ = 244.07 (t, ²J(CMoP) = 40.2 Hz, CO), 138–127 (m, C₆H₅), 91.68 ppm (s, C₅H₅). IR (Methylcyclohexan): ν(PH) = 2286 (vw), ν(CO) = 1838 (vs) cm⁻¹. Anal. Gef.: C, 62.94; H, 5.18. C₃₀H₂₆MoOP₂ (560.42) ber.: C, 64.30; H, 4.68%.

3. $Cp(OC)(HPh_2P)\overline{W-P(Ph_2)-C(=NEt)S}$ (**4a**). Eine Lösung von 91 mg (0.137 mmol) $Cp(OC)(Ph_2HP)_2WCl$ (**1a**) in 15 ml Toluol wird unter Eiskühlung tropfenweise mit 21 mg (0.137 mg) DBU in 1 ml Toluol versetzt und so lange gerührt bis laut spektroskopischer Reaktionskontrolle vollständige Umsetzung zu $Cp(OC)(HPh_2P)W=PPh_2$ (**2a**) eingetreten ist. Die zunächst braune Lösung verfärbt sich dabei grün. Man setzt 12 mg (0.137 mmol) Ethylisothiocyanat (**3a**) zu und rührt 3 d bei Raumtemperatur weiter. Unlöslicher wird abfiltriert, die Lösung im Vakuum auf 0.5 ml eingengt und säulenchromatographisch aufgearbeitet. (Säule: 6×1 cm, Kieselgel 60 mm, Toluol/ Et_2O (20:1)) Nach Eluation der braunen Zone wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und zurückbleibendes **4a** durch Behandeln mit 3 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. Ausb.: 39 mg (37%). Oranges Kristallpulver. Schmp.: $54^\circ C$ (Zers.). 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.06-7.06$ (m, 21H, $H_5C_6 + HP$), 4.92 (s, 5H, H_5C_5), 3.58 (dq, $^2J(HCH) = 12.6$ Hz, $^3J(HCCH) = 7.3$ Hz, 1H, H_2C), 3.46 (dq, $^2J(HCH) = 12.6$ Hz, $^3J(HCCH) = 7.3$ Hz, 1H, H_2C), 1.14 ppm (t, $^3J(HCCH) = 7.3$ Hz, 3H, H_3C). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 12.34$ (d, $^2J(PWP) = 28.7$ Hz, $^1J(PW) = 245.2$ Hz, P-CN); 10.78 ppm (d, $^2J(PWP) = 28.7$ Hz, $^1J(PW) = 286.0$ Hz, P-H). IR: (Toluol) $\nu(CO)$: 1812 (s) cm^{-1} . Anal. Gef.: C, 53.35; H, 4.49; N, 1.85. $C_{34}H_{33}NOP_2SW$ (749.51) ber.: C, 54.44; H, 4.44; N, 1.87%.

4. $Cp(OC)(HPh_2P)Mo-PPh_2-C(=N^tBu)S$ (**4b**). Analog 3, aus 125 mg (0.200 mmol) $Cp(OC)(HPh_2P)_2MoCl$ (**1b**), 30 mg DBU, und 23 mg (0.200 mmol) t-Butylisothiocyanat (**3b**) in 25 ml Toluol nach 12 h Rühren und Aufarbeitung wie unter 3. (Säule 10×1 cm, Kieselgel 60 mm, Toluol). Ausb.: 57 mg (42%). Oranges Kristallpulver. Schmp.: $75^\circ C$ (Zers.). 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.91-7.52$ (m, 20H, H_5C_6); 6.80 (d, $^1J(HP) = 353.0$ Hz, 1H, HP); 4.80 (s, 5H, H_5C_5), 1.34 ppm (s, 9H, H_3C). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 47.28$ (d, $^2J(PMoP) = 22.3$ Hz, P-H), 36.40 ppm (d, $^2J(PMoP) = 22.3$ Hz, P-CN). IR: (Toluol) $\nu(CO)$: 1824 (s) cm^{-1} . Anal. Gef.: C, 62.34; H, 5.26; N, 2.16. $C_{35}H_{35}MoNOP_2S$ (675.62) ber.: C, 62.22; H, 5.22; N, 2.07%.

5. $(C_5H_5)(OC)(Ph_2HP)Mo-P(Ph_2-C(=N-Ph)S)$ (**4c**). Analog 3, aus 114 mg (0.187 mmol) $Cp(CO)(HPh_2P)_2MoCl$ (**1b**), 75 mg (0.187 mmol) DBU und 27 mg (0.187 mmol) Phenylisothiocyanat (**3c**) in 15 ml Toluol nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur. Aufarbeitung wie unter 3. (Säule: 8×1 cm, Kieselgel 60 mm, Toluol). Ausb.: 66 mg (51%). Oranges Kristallpulver. Schmp.: $54^\circ C$ (Zers.). 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.10-6.9$ (m, 20H, H_5C_6), 7.06 (d, $^1J(HP) = 328.0$ Hz, 1H, HP), 4.80 ppm (s, 5H, H_5C_5). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 46.97$ (d, $^2J(PMoP) = 19.4$ Hz, P-H), 39.42 ppm (d, $^2J(PMoP) = 19.4$ Hz, P-CN). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 262.28$ (dd, $^2J(CMoP^1) = 28.7$ Hz, $^2J(CMoP^2) = 28.7$ Hz, CO), 183.15 (dd, $^1J(CP) = 45.2$ Hz, $^3J(CPWP) = 12.7$ Hz, C=N), 146.80-121.46 (m, C_6H_5), 92.09 ppm (s, C_5H_5). IR (Toluol): $\nu(PH) = 2331$ (w), $\nu(CO) = 1817$ (vs) cm^{-1} . Anal. Gef.: C, 63.24; H, 4.54; N, 1.73. $C_{37}H_{31}MoNOP_2S$ (695.631) ber.: C, 63.89; H, 4.49; N, 2.01%.

6. $(C_5H_5)(OC)(MePh_2P)\overline{W-P(Ph_2)C(=N^tBu)S}$ (**4d**). Eine Lösung von 99 mg (0.150 mmol) $Cp(CO)(MePh_2P)_2W=PPh_2$ (**2c**) in 15 ml Toluol wird mit 17 mg (0.150 mmol) tert.-Butylisothiocyanat (**2c**) versetzt und das Reaktionsgemisch 3 d gerührt. Es wird im Vakuum bis auf 0.5 ml eingengt und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule: 10×1 cm, Kieselgel 60 mm, Toluol). Die braune Zone wird eluiert und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum **4d** durch

Behandeln des Rückstands mit 3 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. Ausb.: 85 mg (73%). Oranges Kristallpulver. Schmp.: 99°C (Zers). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.90\text{--}7.00$ (m, 16H, H_5C_6), 4.90 (dd, $^3J(\text{HCNP}) = 0.8$ Hz, 5H, H_5C_5), 2.08 (d, $^2J(\text{HCP}) = 8.2$ Hz, 3H, H_3CP), 1.34 ppm (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.66$ (d, $^2J(\text{PWP}) = 26.8$ Hz, $^1J(\text{PW}) = 286.8$ Hz, P- CH_3), 9.44 ppm (d, $^2J(\text{PWP}) = 26.8$ Hz, $^1J(\text{PW}) = 233.2$ Hz, P-CN). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 255.91$ (dd, $^2J(\text{CWP}^1) = 21.1$ Hz, $^2J(\text{CWP}^2) = 21.1$ Hz, CO), 179.8 (dd, $^1J(\text{CP}) = 55.9$ Hz, $^3J(\text{CPWP}) = 11.7$ Hz, C=N), 137.91–126.60 (m, C_6H_5), 90.04 (s, C_5H_5), 57.23 (d, $^3J(\text{CNCP}) = 19.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.06 (s, CH_3C), 19.70 ppm (d, $^1J(\text{CP}) = 33.8$ Hz, CH_3P). IR (Benzol): $\nu(\text{CO}) = 1800$ (vs) cm^{-1} . Anal. Gef.: C, 56.70; H, 5.42; N, 1.65. $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{WNOP}_2\text{S}$ (777.650) ber.: C, 55.61; H, 4.80; N, 1.80%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgesellschaft für die großzügige Unterstützung. Diese Arbeiten wurden im Rahmen es SFB 347 ("Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle") durchgeführt.

Literatur

- 1 H. Pfister, W. Malisch, U. Hofmockel und C. Krüger, in Vorbereitung.
- 2 (a) K. Jörg, W. Malisch, A. Meyer, W. Reich und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 103; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 92; (b) W. Malisch, M. Märkel, S. Amman, U. Hirth und M. Schmeußer, *Phosphorus Sulfur Silicon*, 49/50 (1990) 441.
- 3 A. Fried, W. Malisch, M. Schmeußer, U. Weis und W. Malisch, *Phosphorus Sulfur Silicon*, 65 (1992) 253.
- 4 W. Malisch, R. Maisch, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) C1.