

JOM 23349PC

Preliminary Communication

Zur Reaktion von metallkoordinierten 1-Molybda-2-phospha-1,3-dienen mit Alkinen

Heinrich Lang, Michael Leise und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Oktober 1992)

Abstract

The reaction of $\eta^4\text{-}[(R)(Ph)(H)C=CH]P=MoCp(CO)_2]Fe(CO)_3$ (**II**) with $PhC\equiv CH$ (**III**) affords in excellent yields $\eta^3\text{-}[(2,4,6\text{-}t\text{-}Bu_3C_6H_2O)(Ph)(H)C=CH]P=Fe(CO)_3\text{-}C(Ph)=CH)Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$ (**IV**). Compound **IV** contains a 1-ferraallyl unit, which is η^3 -side-on coordinated to a $MoCp(CO)_2$ fragment. The synthesis and spectroscopic properties, as well as the X-ray structure of **IV** are discussed.

1. Einleitung

Vor kurzem haben wir über die Darstellung und Reaktivität acyclischer Heterobutadien-Komplexe der Form $\{(R)[(Ph)(H)C=CH]P=ML_n$ ($R = 2,4,6\text{-}t\text{-}Bu_3C_6H_2O$; $ML_n = MoCp(CO)_2$, $MoCp^*(CO)_2$ [1], $Co(CO)_3$ [2]) berichtet. Um die Butadienanalogue dieser Verbindungen zu prüfen, brachten wir sie sowohl mit $Fe_2(CO)_9$ als auch mit $CpCo(H_2C=CH_2)_2$ unter Bildung von $\eta^4\text{-}[(R)[(Ph)(H)C=CH]P=ML_n]M'L_m$ ($ML_n = MoCp(CO)_2$, $MoCp^*(CO)_2$; $M'L_m = Fe(CO)_3$, $CpCo$ [3]) zur Reaktion. Der stufenweise Aufbau von η^4 -Metall-koordinierten Heterobutadienen wurde diskutiert [3].

Wir berichten hier über die Umsetzung des $\eta^4\text{-}[(R)[(Ph)(H)C=CH]P=MoCp(CO)_2]Fe(CO)_3$ -Komplexes **II** mit Phenylacetylen (**III**) zu **IV**, nachdem orientierende Versuche gezeigt haben, daß $\{(R)[(Ph)(H)C=CH]P=ML_n$ ($ML_n = MoCp(CO)_2$, $MoCp^*(CO)_2$ [1]) bezüglich Diels-Alder-Reaktionen gegenüber organischen Dienophilen stabil ist.

2. Resultate und Diskussion

$\eta^4\text{-}[(R)[(Ph)(H)C=CH]P=MoCp(CO)_2]Fe(CO)_3$ (**II**) [3] reagiert mit $PhC\equiv CH$ (**III**) in Toluol bei $100^\circ C$ in 90

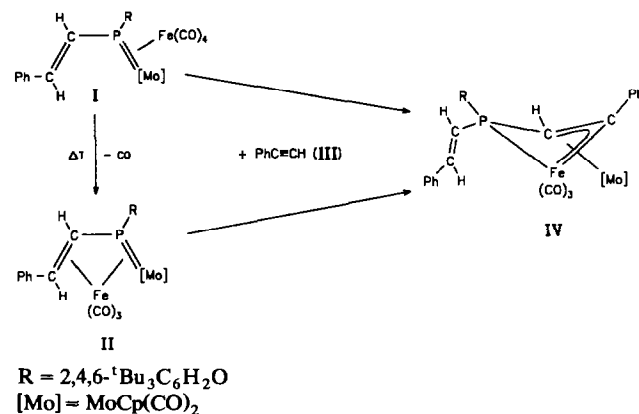
Proz. Ausbeute zu **IV** (Schema 1). **IV** enthält als Teilstruktur im viergliedrigen Ring eine 1-Ferraallyl-Einheit, die η^3 -side-on an das 15-Elektronen-Komplex-Fragment $MoCp(CO)_2$ gebunden ist (Schema 1).

IV läßt sich auch aus **I** und **III** – unter analogen Reaktionsbedingungen – darstellen (Schema 1). Sicherlich verläuft die Reaktion von **I** nach **IV** über **II**. In früheren Arbeiten konnten wir zeigen, daß Komplexe des Typs **II** stufenweise durch Umsetzung von $\{(R)[(Ph)(H)C=CH]P=MoCp'(CO)_2$ ($Cp' = \eta^5\text{-}C_5H_5$, $\eta^5\text{-}C_5Me_5$) mit $Fe_2(CO)_9$ gebildet werden [3]; **I** decarbonyliert bei $60^\circ C$ zu **II** [3].

IV löst sich in n-Pentan und kann aus Et_2O/n -Pentan bei $-30^\circ C$ kristallisiert werden. **IV** ist über kurze Zeit unter Luftzutritt stabil, zersetzt sich jedoch in Lösung langsam zu nicht näher identifizierten Produkten.

IV wurde elementaranalytisch und spektroskopisch (IR, MS, 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR) vollständig charakterisiert (Exp. Teil). Auffallend in den ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **I**, **II** und **IV** ist die starke Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Resonanz-Signals von **IV** im Vergleich zu **I** und **II**: So findet man für **I** bzw. **II** die ^{31}P -NMR-Resonanzen bei $\delta = 270$ (**I**) bzw. $\delta = 304$ (**II**) [3]; für **IV** wird ein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 66$ beobachtet (Exp. Teil).

Die in **II** koordinativ gebundene Styryl-Einheit ist in **IV** nicht mehr an ein Übergangsmetall-Fragment gebunden. Dies wird im IR-Spektrum durch das Auftreten einer $\nu(C=C)$ -Bande bei 1572 cm^{-1} bestätigt,



Schema 1. Darstellung von **IV** durch Umsetzung von **I** bzw. **II** mit $PhC\equiv CH$ (**III**).

Correspondence to: Priv. Doz. Dr. H. Lang.

einem Bereich, in dem auch die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorption der $(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}$ -Einheit in **I** (1570 cm^{-1}) gefunden wird [4]. Dies läßt sich zudem eindeutig anhand der ^{13}C -NMR-Spektren belegen: Die Resonanzsignale der olefinischen Kohlenstoffkerne der $(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}$ -Einheit werden bei $\delta = 119.3$ und $\delta = 146.8$ gefunden (im Vergleich dazu treten die olefinischen Kohlenstoffatome in **II** bei $\delta = 32.2$ und $\delta = 67.7$ in Resonanz [3a]). Die Kohlenstoffatome der 1-Ferraallyl-Einheit in **IV** werden dagegen bei $\delta = 58.5$ und 150.4 beobachtet (Exp. Teil).

Zum endgültigen Beweis der für **IV** vorgeschlagenen Struktur wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1) [5*].

IV läßt sich am besten als viergliedriges Ringsystem auffassen, das als konstituierende Elemente Eisen, Phosphor und zwei Kohlenstoffatome enthält (Abb. 1). Die durch die Atome Fe, C(37) und C(38) aufgespannte Dreiecksfläche ist dabei η^3 -side-on an eine $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ -Einheit koordiniert (Abb. 1). Diese Vorstellung wird durch folgende Befunde nahegelegt: der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand im Ring liegt mit 144.3 pm im Bereich von π -side-on an Übergangsmetall-Fragmente koordinierenden Olefinsystemen [3,4]; zugleich ist die Fe-C(38)-Bindungslänge mit 202.8 pm gegenüber üblichen C-Fe-Einfachbindungsabständen verkürzt [6]. Im Vergleich zu **II** ist die P-C_{Styryl}-Bindungslänge um 7.6 pm aufgeweitet (180.8 pm) (Abb. 1). Dies läßt sich damit erklären, daß in **IV** der $(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}$ -Baustein nicht mehr, wie in **II** vorgegeben, mit einem PMo-Mehrfachbindungssystem in Konjugation steht und nicht mehr π -side-on an ein Übergangsmetall-Fragment gebunden ist.

Die anderen Bindungsabstände liegen in den für sie üblichen Bereichen [7].

Eine Möglichkeit für die Entstehung von **IV** aus **II** und **III** ist in folgender Reaktionssequenz gegeben (Schema 2).

Als einleitender Schritt kann die in **II** an $\text{Fe}(\text{CO})_3$ π -side-on koordinierende Styryl-Einheit durch Phenylacetylen (**III**) unter Bildung von **A** verdrängt werden (Schema 2). Verbindungen vom Typ **A** konnten von uns durch Umsetzung von **II** mit PPh_3 zu $\eta^2\text{-}\{(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]]\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2\}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-}(\text{PPh}_3)]$ [8] dargestellt werden. Ein ähnliches Resultat wurde auch bei der Reaktion von $\eta^4\text{-}\{(\text{R})(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}\}\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2\}\text{CoCp}$ mit Kohlenmonoxid unter Ausbildung von $\eta^2\text{-}\{[(\text{R})(\text{R}')]\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2\}\text{CoCp}(\text{CO})$ erhalten [4]. In **A** müßte dann im weiteren Reaktionsverlauf die P-Mo-Bindung gespalten werden; der

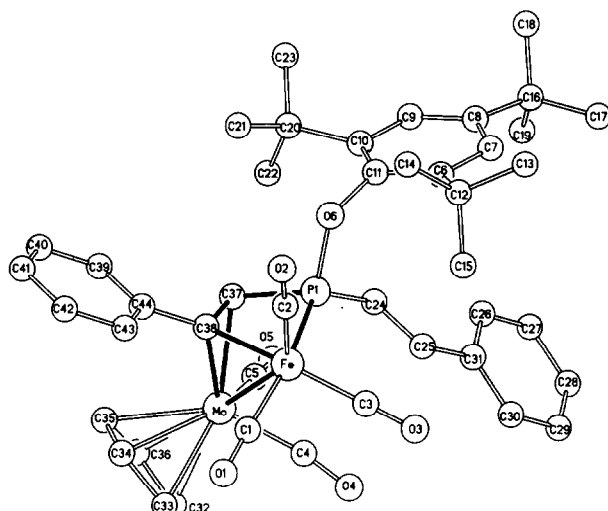
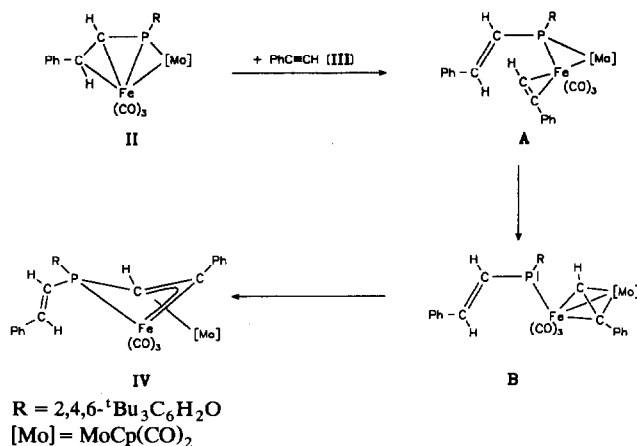


Abb. 1. Molekülstruktur von **IV** im Kristall [5]: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$): P(1)-Fe 224.6(2), P(1)-O(6) 165.7(4), P(1)-C(24) 180.8(6), P(1)-C(37) 176.5(6), Fe-Mo 280.4(1), Fe-C(38) 202.8(6), C(38)-Mo 217.6(6), C(37)-Mo 228.1(6), C(37)-C(38) 144.3(9), C(24)-C(25) 134.2(8); O(6)-P(1)-Fe 117.7(2), C(24)-P(1)-Fe 128.1(2), C(24)-P(1)-O(6) 101.7(2), C(37)-P(1)-Fe 84.9(2), C(37)-P(1)-O(6) 107.9(3), C(37)-P(1)-C(24) 115.0(3), P(1)-Fe-Mo 76.1(1), C(38)-Fe-Mo 50.5(2), C(38)-Fe-P(1) 69.6(2), C(38)-Mo-Fe 46.0(2), C(25)-C(24)-P(1) 120.3(5), P(1)-C(37)-Mo 101.1(3), C(38)-C(37)-Mo 67.2(3), C(38)-C(37)-P(1) 98.9(4), Fe-C(38)-Mo 83.6(2), C(37)-C(38)-Fe 102.3(4).

in **A** an $\text{Fe}(\text{CO})_3$ gebundene Phenylethynyl-Baustein ist in **B** zusätzlich an $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ unter Ausbildung einer 1-Ferra-2-molybda-tetraeder-Einheit (Bildung von **B**, Schema 2) koordiniert. Ein ähnlicher Reaktionspfad wurde bereits bei der Darstellung von 1-Cobalta-2-phosphaallyl-Systemen diskutiert [9]. Ausgehend von **B** läßt sich die Entstehung von **IV** durch Ausbildung einer koordinativen Phosphor-Eisen-Bindung unter gleichzeitigem Fe-CH-Bindungsbruch und Knüpfung einer neuen P-CH-Bindung deuten (Schema 2).



Schema 2. Hypothetischer Reaktionsablauf für die Bildung von **IV** aus **II**.

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

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

3.1. Darstellung von IV

750 mg (1.0 mmol) **II** werden in 100 ml Toluol 10 h mit 650 mg (6.36 mmol) Phenylacetylen (**III**) bei 100°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden am Hochvakuum entfernt, der Rückstand auf silanisierter Kieselgel aufgezogen und an Kieselgel bei -30°C chromatographiert (Säulendimension: 1.5 × 30 cm; n-Pentan). Mit n-Pentan/Et₂O (10:1) eluiert man **IV** als rote Zone. Durch Umkristallisation aus Et₂O bei -30°C wird **IV** in Form roter Kristalle erhalten. Ausbeute: 770 mg (90 Proz. bezogen auf eingesetztes **II**).

Gef.: C, 61.88; H, 5.76. C₄₄H₄₇FeMoO₆P (854.615) ber.: C, 61.84; H, 5.54%. Schmp.: 195°C (Zers.). IR (n-Pentan, CaF₂): $\nu(\text{CO}) = 2040$ vs, 1978 s, 1962 m, 1940 s, 1854 w; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1572$ vw cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃; 300 K): $\delta = 1.26$ (s, 9 H, *p*-¹Bu), 1.38 (br. s, 9 H, *o*-¹Bu), 1.65 (br. s, 9 H, *o*-¹Bu), 4.99 (s, 5 H, Cp), 5.03 (s, 1 H, PhC≡CH), 6.04 (dd, *J*(PH) = 4.8 Hz, *J*(HH) = 17.4 Hz, 1 H, PhHC=CH), 7.08 (dd, *J*(PH) = 19.5 Hz, *J*(HH) = 17.4 Hz, 1 H, PhHC=CH), 7.0–7.6 (m, 12 H, Ph/C₆H₂). ³¹P-NMR (CDCl₃; 300 K): $\delta = 65.7$ (dd, *J*(PH) = 4.8 Hz, *J*(PH) = 19.5 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃; 300 K): $\delta = 31.4$ (s, 3 C, *p*-¹Bu), 32.3 (br. s, 6 C, *o*-¹Bu), 34.1 (s, 1 C, ¹C/*p*-¹Bu), 35.8 (br. s, 2 C, ¹C/*o*-¹Bu), 58.5 (d, *J*(PC) = 36 Hz, 1 C, PhC≡CH), 150.4 (d, *J*(PC) = 10 Hz, 1 C, PhC≡CH), 95.8 (s, 5 C, Cp), 119.3 (d, *J*(PC) = 37 Hz, 1 C, PhHC=CH), 146.8 (d, *J*(PC) = 15 Hz, 1 C, PhHC=CH), 123.0 (br. s, 2 C, C₆H₂), 125.0 (s, 2 C, Ph), 125.9 (s, 1 C, Ph), 127.3 (s, 2 C, Ph), 128.2 (s, 2 C, Ph), 129.5 (s, 2 C, Ph), 129.3 (s, 1 C, Ph), 131.0 (d, *J*(PC) = 34 Hz, 1 C, Ph), 135.8 (d, *J*(PC) = 19 Hz, 1 C, Ph), 141.1 (br. s, 2 C, C₆H₂), 145.0 (d, *J*(PC) = 2 Hz, 1 C, C₆H₂), 149.9 (d, *J*(PC) = 19 Hz, 1 C, C₆H₂), 212.1 (d, *J*(PC) = 79 Hz, 1 C, Fe-CO), 212.0 (d, *J*(PC) = 32 Hz, 1 C, Fe-CO), 212.7 (d, *J*(PC) = 24 Hz, 1 C, Fe-CO), 233.5 (s, 1 C, Mo-CO), 233.9 (d, *J*(PC) = 6 Hz, 1 C, Mo-CO). FD-MS (*m/z*): M⁺ 856.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Sonderforschungsbereich SFB 247 und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Frau S. Fiedler sind wir für die Aufnahmen der MS-Spektren, den Damen K. Rumpf, E. Weiß und Herrn E. Müller für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar.

Literatur und Bemerkungen

- H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **389** (1990) 325.
- H. Lang und M. Leise, *J. Organomet. Chem.*, **393** (1990) C17.
- (a) H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai und M. Fritz, *J. Organomet. Chem.*, **395** (1990) C30; (b) H. Lang, *Phosphorus, Silicon, Sulfur*, im Druck.
- M. Leise, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1992.
- Kristallstrukturdaten von **IV**: Einkristalle von **IV** wurden durch Abkühlen einer Et₂O-Lösung von **IV** auf -30°C erhalten. Raumgruppe: *P* $\bar{1}$; *a* = 1064.7(2), *b* = 1411.0(3), *c* = 1617.3(4) pm; *V* = 2282(2) · 10⁶ pm³; *Z* = 2.
Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) wurden im Bereich 2 ≤ 2θ ≤ 46° bei 213 K 3765 Reflexe [*I* ≥ 2σ(*I*)] gemessen [Graphitmonochromator, μ(Mo-Kα) = 8.3 cm⁻¹, λ = 71.069 pm; ω-scan mit Δω = 0.75 und 2.3 ≤ ω̇ ≤ 29.3° min⁻¹].
Lösungsmethode (Programmsystem: SHELXTL-PLUS [10]): Direkte Methode. Die C₅H₅⁻, C₆H₅⁻ und 2,4,6-¹Bu₃C₆H₂O-Gruppen wurden mit Wasserstoff-Atomen (C-H: 96 pm) in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 3765 unabhängigen Reflexen [*I* ≥ 2σ(*I*)] zu *R* = 0.05 und *R*_w = 0.05 (verfeinerte Parameter: 358).
Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56757, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- (a) H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, **118** (1983) 4426; (b) K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, **327** (1987) 379; (c) K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **312** (1986) C57.
- (a) S. W. Kirtley, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 1079; (b) D. E. C. Corbridge, in *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1974.
- M. Winter, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, 1993.
- H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **386** (1990) 349.
- G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Universität Göttingen, 1986.