

JOM 23803PC

Preliminary Communication

σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplexe: 1,3-Dipolare Cycloaddition von Diazomethan an eine Phosphor- Metall-Mehrfachbindung

Heinrich Lang und Michael Leise

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

(Eingegangen den 19. April 1993)

Abstract

The reaction of $(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**I**) ($2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O} = \text{R}$) with CH_2N_2 (**II**) gives, via a 1,3-dipolar cycloaddition, the expected compound $(\text{R})(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{P}=\text{N}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**III**), that contains a five-membered cycle of Mo, P, N and C; **III** can be isolated at low temperature in high yields. When solutions of **III** are warmed to 25°C , dinitrogen elimination takes place and the three-membered cycle of $(\text{R})(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{P}=\text{CH}_2-\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**IV**) is formed. Whereas **I** reacts with **II** to form **III**, no reaction takes place when $(\text{R})[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**VII**) is treated with **II**. However, the expected product, $(\text{R})[(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}=\text{CH}_2-\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**VI**), can be synthesized by the reaction of **IV** with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**V**). All new compounds have been identified by elemental analysis and IR, MS, ^1H , ^{31}P and ^{13}C NMR spectroscopy.

1. Einleitung

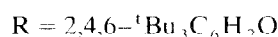
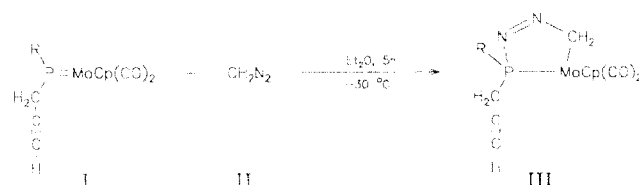
Vor kurzem haben wir über die Umsetzung von σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Verbindungen, $(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2$ ($2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O} = \text{R}$), mit organischen Aziden und Metallcarbonyl-Komplexen berichtet [1]. Dabei bilden sich dreigliedrige Metallacyklen der Form $(\text{R})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{P}-\text{X}-\text{MoCp}(\text{CO})_2$ ($\text{X} = \text{NR}, \text{Fe}(\text{CO})_4, \text{Cr}(\text{CO})_5, \dots$) [1–4].

Wir berichten hier über detaillierte Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Addition von CH_2N_2 (**II**) an $(\text{R})(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**I**).

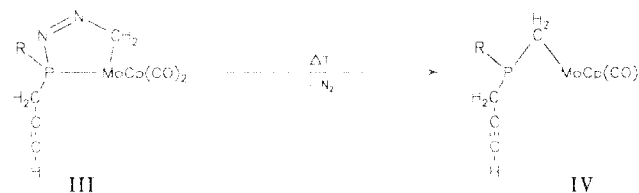
2. Diskussion und Ergebnisse

Eine Übersicht über das Reaktionsverhalten von $(\text{R})(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**I**) ist in Schema 1 gegeben.

Die Umsetzung von CH_2N_2 (**II**) mit $(\text{R})(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**I**) [5] ergibt in Diethylether bei -30°C in 85% Ausbeute $(\text{R})(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{P}=\text{N}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**III**) (Reaktion a, Schema 1).

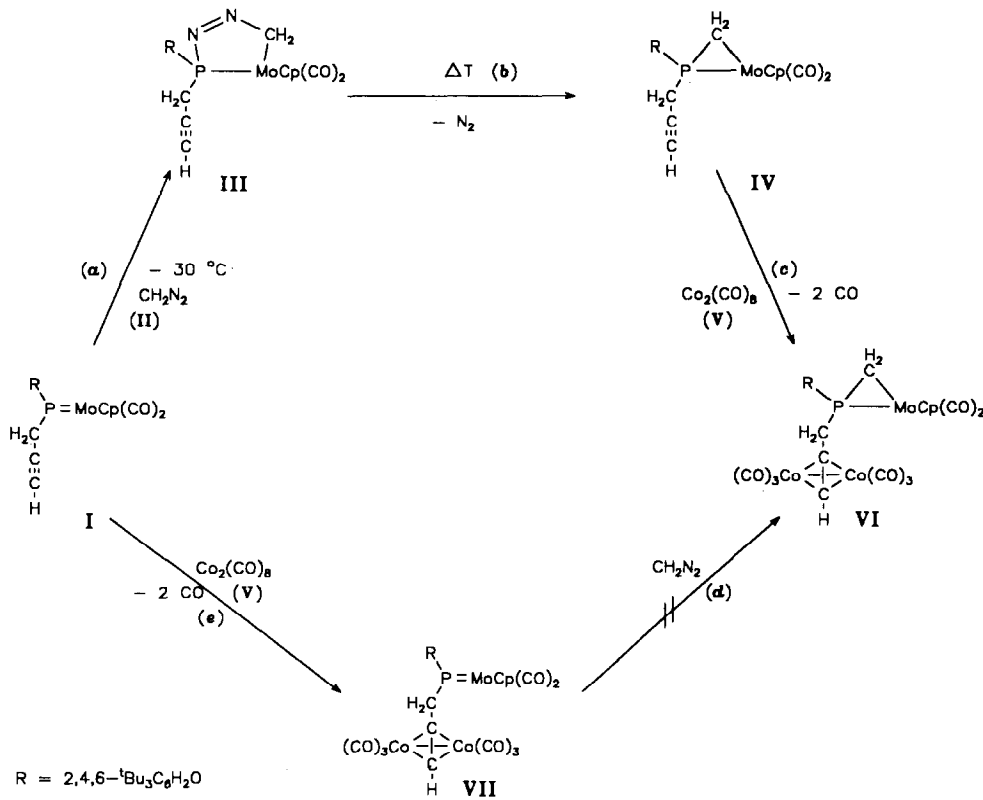


III ist bei tiefen Temperaturen in Lösung beständig. Beim Erwärmen solcher Lösungen auf Temperaturen $> -10^\circ\text{C}$ wird unter Farbwechsel von orange nach schwach gelb Distickstoffeliminierung beobachtet. Der dreigliedrige Cyclus von **IV** bildet sich dabei in quantitativer Menge.



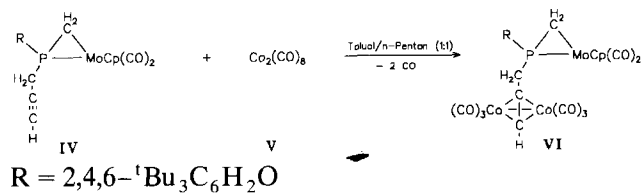
Die Verbindungen **III** und **IV** sind spektroskopisch vollständig charakterisiert (Exp. Teil). Die Ringkontraktion von **III** nach **IV** führt in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu stark Hochfeld-verschobenen Signalen der ringständigen Methylengruppen: Im ^1H -NMR-Spektrum von **III** werden die Wasserstoffatome der CH_2 -Einheit bei $\delta = 7.14$ gefunden; in **IV** treten sie dagegen bei $\delta = 0.68$ und $\delta = -0.05$ in Resonanz (Exp. Teil). Das Ringkohlenstoffatom der CH_2 -Gruppe in den ^{13}C -NMR-Aufnahmen von **III** und **IV** wird bei $\delta = 128.2$ (**III**) bzw. $\delta = -36.5$ (**IV**) beobachtet (Exp. Teil). Gründe dafür wurden an anderer Stelle diskutiert [1,2,6,7]. Auffallend in den ^{31}P -NMR-Spektren ist die signifikante Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale von $\delta = 309$ (**I**) \rightarrow $\delta = 200$ (**III**) \rightarrow $\delta = 133$ (**IV**) (Exp. Teil) [1,5,6]. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei der Umsetzung von **I** mit organischen Aziden gemacht [2].

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



Scheme 1. Reaktionsverhalten von $(R)(HC\equiv CCH_2)P=MoCp(CO)_2$ (**I**).

I und **IV** enthalten als weitere funktionelle Einheit einen 2-Propinylrest, der sich mit $Co_2(CO)_8$ (**V**) bei 25°C in Toluol/n-Pentan (1:1) in ein sterisch anspruchsvolles Dicobalta-Tetrahedran-Fragment überführen läßt (**IV** \rightarrow **VI**: Reaktion c, **I** \rightarrow **VII**: Reaktion e, Schema 1). **VI** und **VII** werden durch Chromatographie an Kieselgel und nachfolgender Kristallisation aus n-Pentan bei -30°C analysenrein erhalten.



Versuche, **VI** durch Umsetzung mit Diazomethan aus **VII** darzustellen (Reaktion d, Schema 1), führten jedoch nicht zum Erfolg. Auch diese Beobachtung belegt, daß die Addition von **II** an die Phosphor-Molybdän-Doppelbindung in **I** im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition verläuft (s.o.) und bestätigt den bei der Umsetzung von **I** mit RN_3 ($R = C_6H_6$, 2,4,6- $Me_3C_6H_2$) erarbeiteten Reaktionsweg [2].

3. Experimenteller Teil

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

3.1. Darstellung von $(R)(HC\equiv CCH_2)\overline{P-N=N-CH_2-MoCp(CO)_2}$ (**III**)

450 mg (0.82 mmol) **I** [1] werden in 100 ml Et_2O bei -30°C vorgelegt und 10 ml einer etherischen Diazomethanlösung [8] [Gehalt der etherischen Diazomethanlösung: 0.5 mol/l (titr.)] zugegeben. Nach 4 h Rühren bei dieser Temperatur hat sich die Lösung von hellrot nach orange verfärbt. Anschließend entfernt man die flüchtigen Bestandteile bei -30°C am Hochvakuum, filtriert den Rückstand mit n-Pentan durch 5 cm Kieselgur in ein kühlbares Schlenkrohr (-30°C) und zieht das Lösungsmittel bei -30°C am Hochvakuum ab. Es können 400 mg **III** (83% Ausbeute bezogen auf eingesetztes **I**) isoliert werden. Durch Kristallisation aus n-Pentan bei -30°C wird **III** als hellrotes Pulver erhalten.

Gef.: C, 58.83; H, 7.61; N, 4.75; $C_{29}H_{39}MoN_2O_3P$ (590.556) ber.: C, 58.98; H, 6.66; N, 4.74%. Schmp.: 87°C (Zers.). IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\equiv C-H) = 3311$ m; $\nu(C\equiv C) = 2120$ vw; $\nu(CO) = 1975$ vs, 1915 s, 1903 s cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$; 253 K): $\delta = 1.30$ (s, 9 H, p - 1Bu), 1.23 (s, 9 H, o - 1Bu), 1.52 (s, 9 H, o - 1Bu), 2.14 (dt, $J_{PH} = 5.9$ Hz, $J_{HH} = 2.7$ Hz, 1 H, $CH_2C\equiv CH$), 3.49 (ddd, $J_{HH} = 16.8$ Hz, $J_{HH} = 2.7$ Hz, $J_{PH} = 5.2$ Hz, 1 H, $CH_2C\equiv CH$), 3.80 (ddd, $J_{HH} = 16.8$ Hz, $J_{HH} = 2.7$ Hz, $J_{PH} = 16.4$ Hz, 1 H, $CH_2C\equiv CH$), 4.78 (s, 5 H, Cp), 7.02 (br. s, 1 H, C_6H_2), 7.27 (br. s, 1 H, C_6H_2), 7.14 (d, $J_{PH} = 26$ Hz, 2 H, PN_2CH_2Mo). ^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$; 253 K): $\delta = 20.2$ (d, $J_{PC} = 45$ Hz, 1 C, $CH_2C\equiv CH$), 31.3 (s, 3 C, p - 1Bu), 31.6 (s, 3 C, o - 1Bu), 31.8 (s, 3 C, o - 1Bu), 34.1 (s, 1 C, $^1C/p$ - 1Bu), 34.5 (s, 1 C, $^1C/o$ - 1Bu), 35.7 (s, 1 C, $^1C/o$ - 1Bu), 72.1 (d, $J_{PC} = 9$ Hz, 1 C, $CH_2C\equiv CH$), 76.9 (d, $J_{PC} = 7$ Hz, 1 C, $CH_2C\equiv CH$), 91.8 (s, 5 C, Cp), 128.2 (d, $J_{PC} = 9$ Hz, 1 C, PN_2CH_2Mo), 122.8 (s, 1 C, C_6H_2), 123.6 (s, 1 C, C_6H_2), 142.6 (s, 1 C, C_6H_2), 146.0 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, 1 C, C_6H_2), 143.2 (s, 1 C, C_6H_2), 150.3 (br. s, 1 C, C_6H_2), 235.2 (s, 1 C, CO), 248.6 (d, $J_{PC} = 30$ Hz, 1 C, CO). FD-MS [m/z (rel. Int.)]: M^+ 592 (100); $M^+ - N_2$ 564 (10).

3.2. Darstellung von $(R)(HC\equiv CCH_2)P-CH_2-MoCp(CO)_2$ (IV)

360 mg (0.66 mmol) III werden in 150 ml Et_2O bei 25°C 5 h gerührt. Unter N_2 -Entwicklung färbt sich die Reaktionslösung von orange nach gelb. Man entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum und filtriert den Rückstand mit n-Pentan durch 5 cm Kieselgur. Die erhaltene gelbe Lösung wird am Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und der zurückbleibende gelbe Feststoff aus n-Pentan bei -30°C kristallisiert. IV fällt in 350 mg Ausbeute (97% bezogen auf eingesetztes III) als gelbes Pulver an.

Gef.: C, 62.30; H, 7.45; $C_{29}H_{39}MoO_3P$ (562.542) ber.: C, 61.92; H, 6.99%. Schmp.: 115°C (Zers.). IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\equiv C-H) = 3312$ m; $\nu(C\equiv C) = 2124$ vw; $\nu(CO) = 1960$ vs, 1883 s cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$; 300 K): $\delta = -0.05$ (dd, $J_{PH} = 8.7$ Hz, $J_{HH} = 8.7$ Hz, 1 H, PCH_2Mo), 0.68 (d, $J_{HH} = 8.7$ Hz, 1 H, PCH_2Mo), 1.33 (s, 9 H, p - 1Bu), 1.48 (s, 18 H, o - 1Bu), 2.10 (dt, $J_{PH} = 6.2$ Hz, $J_{HH} = 2.8$ Hz, 1 H, $CH_2C\equiv CH$), 3.15 (ddd, $J_{HH} = 14.1$ Hz, $J_{HH} = 2.8$ Hz, $J_{PH} = 10.0$ Hz, 1 H, $CH_2C\equiv CH$), 3.38 (ddd, $J_{HH} = 14.1$ Hz, $J_{HH} = 2.8$ Hz, $J_{PH} = 16.8$ Hz, 1 H, $CH_2C\equiv CH$), 4.91 (s, 5 H, Cp), 7.26 (br. s, 2 H, C_6H_2). ^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$; 300 K): $\delta = 133.3$ (s). ^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$; 300 K): $\delta = -36.5$ (d, $J_{PC} = 15.5$ Hz, 1 C, PCH_2Mo), 20.0 (d, $J_{PC} = 42.4$ Hz, 1 C, $CH_2C\equiv CH$), 31.6 (s, 3 C, p - 1Bu),

32.9 (br. s, 6 C, o - 1Bu), 34.6 (s, 1 C, $^1C/p$ - 1Bu), 36.2 (s, 1 C, $^1C/o$ - 1Bu), 36.7 (s, 1 C, $^1C/o$ - 1Bu), 72.1 (d, $J_{PC} = 9.2$ Hz, 1 C, $CH_2C\equiv CH$), 75.6 (d, $J_{PC} = 7.2$ Hz, 1 C, $CH_2C\equiv CH$), 90.4 (s, 5 C, Cp), 123.3 (br. s, 1 C, C_6H_2), 124.6 (br. s, 1 C, C_6H_2), 142.5 (d, $J_{PC} = 4.0$ Hz, 2 C, C_6H_2), 145.9 (d, $J_{PC} = 2.6$ Hz, 1 C, C_6H_2), 146.7 (d, $J_{PC} = 10.0$ Hz, 1 C, C_6H_2), 235.2 (d, $J_{PC} = 4.8$ Hz, 1 C, CO), 243.2 (d, $J_{PC} = 33.0$ Hz, 1 C, CO). FD-MS [m/z]: M^+ 564.

3.3. Darstellung von $\{(R)(\eta^2-HC\equiv CCH_2)Co_2(CO)_6\}P-CH_2-MoCp(CO)_2$ (VI)

290 mg (0.52 mmol) IV werden bei 25°C in 50 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren 180 mg (0.53 mmol) $Co_2(CO)_8$ (V), gelöst in 100 ml Toluol/n-Pentan (1:1), zuge tropft. Man beobachtet starke CO-Entwicklung und läßt bis zum Ende der Gasentwicklung rühren. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt und der Rückstand auf silanisiertes Kieselgel aufgezogen. Man chromatographiert an Kieselgel bei -30°C (Säulendimension: 1.5 \times 40 cm; n-Pentan). Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) wird eine orange-rote Zone eluiert, die VI enthält. Nach Entfernen der Lösungsmittel werden 370 mg (84% bezogen auf eingesetztes IV) VI erhalten.

Gef.: C, 49.83; H, 4.81; $C_{35}H_{39}Co_2MoO_6P$ (848.468) ber.: C, 49.55; H, 4.63%. Schmp.: 143°C (Zers.). IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(CO) = 2092$ m, 2053 vs, 2029 vs, 2021 s, 1955 m, 1885 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$; 300 K): $\delta = -0.24$ (dd, $J_{HH} = 8.9$ Hz, $J_{PH} = 6.5$ Hz, 1 H, PCH_2Mo), 0.83 (d, $J_{HH} = 8.9$ Hz, 1 H, PCH_2Mo), 1.33 (s, 9 H, p - 1Bu), 1.49 (s, 9 H, o - 1Bu), 1.50 (s, 9 H, o - 1Bu), 3.32 (d, $J_{HH} = 17.4$ Hz, 1 H, $CH_2C\equiv CH$), 4.58 (dd, $J_{HH} = 17.4$ Hz, $J_{PH} = 13.2$ Hz, 1 H, $CH_2C\equiv CH$), 6.28 (s, 1 H, $CH_2C\equiv CH$), 4.79 (s, 5 H, Cp), 7.27 (s, 2 H, C_6H_2). ^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$; 300 K): $\delta = 135.3$ (s). ^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$; 300 K): $\delta = -32.9$ (d, $J_{PC} = 19$ Hz, 1 C, CH_2), 31.6 (s, 3 C, p - 1Bu), 33.1 (s, 3 C, o - 1Bu), 33.6 (s, 3 C, o - 1Bu), 34.5 (s, 1 C, $^1C/p$ - 1Bu), 36.3 (s, 1 C, $^1C/o$ - 1Bu), 36.8 (s, 1 C, $^1C/o$ - 1Bu), 38.8 (d, $J_{PC} = 30$ Hz, 1 C, $CH_2C\equiv CH$), 73.4 (s, 1 C, $CH_2C\equiv CH$), 86.6 (d, $J_{PC} = 15$ Hz, 1 C, $CH_2C\equiv CH$), 90.2 (s, 5 C, Cp), 123.8 (s, 1 C, C_6H_2), 125.0 (s, 1 C, C_6H_2), 142.4 (d, $J_{PC} = 4$ Hz, 1 C, C_6H_2), 142.8 (d, $J_{PC} = 4$ Hz, 1 C, C_6H_2), 146.0 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, 1 C, C_6H_2), 147.3 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, 1 C, C_6H_2), 199.6 (br. s, 6 C, Co-CO), 235.9 (s, 1 C, Mo-CO), 243.7 (d, $J_{PC} = 32$ Hz, 1 C, Mo-CO). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: M^+ 850 (1), $M^+ - 2CO$ 794 (1), $M^+ - 3CO$ 766 (1), $M^+ - 4CO$ 738 (1), $M^+ - 5CO$ 710 (1), $M^+ - 6CO$ 682 (1), $M^+ - 7CO$ 654 (1), $M^+ - 8CO$ 626 (6), $M^+ - 8CO - Co$ 567 (1), $M^+ - 8CO - 2Co$ 508 (1), $^1Bu_3C_6H_2OH^+$ 262 (20), $^1Bu_3C_6H_2OH^+ - Me$ 247 (100), $^1Bu^+$ 57 (38).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Huttner, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich SFB-247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler sind wir für die Aufnahme der MS-Spektren und den Damen K. Rumpf, E. Weiß und Herrn E. Müller für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar.

Literatur

- 1 H. Lang, M. Leise und W. Imhof, *Z. Naturforsch., Teil B*, **46** (1991) 1650.
- 2 H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *Organometallics*, im Druck.
- 3 M. Leise, H. Lang, W. Imhof und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 1077.
- 4 H. Lang, *Phosphorus, Silicon, Sulfur*, **77** (1993) 9.
- 5 H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *Polyhedron*, **11** (1992) 1281.
- 6 (a) E. Lindner und M. Heckmann, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 1715; (b) E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 823; (c) E. Lindner, E. Ossig und M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.*, **379** (1989) 107.
- 7 Z.B. M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **432** (1977) 67.
- 8 T.J. de Boer und H.J. Backer, *Organic Synthesis*, Coll. Vol. 4, Wiley, New York, 1963, p. 250.