

## Preliminary Communication

### Übergangsmetall-substituierte Acylphospane und Phosphaalkene

XX. \* Dipolare [3 + 2]-Cycloadditionen eines Acetylendicarbonsäureesters an die Metallophosphaalkene  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{R})\text{SiMe}_3$  (R = Ph, SiMe<sub>3</sub>)

Lothar Weber und Annette Rühlicke

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse 25, D-33615 Bielefeld (Deutschland)

(Eingegangen den 22. November 1993)

#### Abstract

The metallo-phosphaalkenes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{R})\text{SiMe}_3$  (**Ia**: R = SiMe<sub>3</sub>, **Ib**: R = Ph) and MeO<sub>2</sub>C-C≡C-CO<sub>2</sub>Me undergo a dipolar [3 + 2]-cycloaddition to afford the metallo-heterocycles  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}(\text{O})-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})-\text{P}=\text{C}(\text{R})\text{SiMe}_3]$  (**IIIa,b**) with exocyclic P=C double bonds.

*Key words:* Phosphaalkene; Iron; Trimethylsilyl

#### 1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese und chemischen Reaktivität von Metallfunktionalisierten Phosphaalkene (Metallophosphaalkenen) haben wir kürzlich über die Herstellung von  $\eta^3$ -Phosphaallylkomplexen aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**Ia**) [2] und Me<sub>2</sub>S(O)=CH<sub>2</sub> berichtet [3]. Mit Isocyaniden geht **Ia** eine [2 + 1]-Cycloaddition unter Bildung von 1-Metallo-2-iminophosphoranen ein [4]. Eine [2 + 2]-Cycloaddition wird zwischen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  und Fumarsäuredimethylester bzw. Fumarodinitril beobachtet [1].

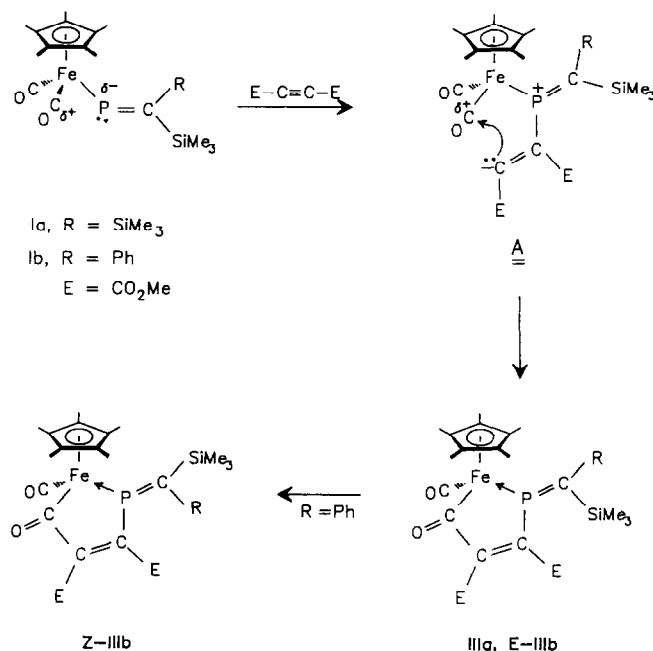
Wir berichten hier über die Umsetzung von **Ia** und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  (**Ib**) [2b] mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**II**), nachdem in früheren Arbeiten gezeigt werden konnte, daß Metallodiphosphene [5], aber auch Metallophospane [6]

mit Alkinen unter formaler [3 + 2]-Cycloaddition fünfgliedrige Metalloheterocyclen bilden.

#### 2. Präparative Ergebnisse und Spektren

Die Metallophosphaalkene **Ia,b** reagieren mit MeO<sub>2</sub>C-C≡C-CO<sub>2</sub>Me (**II**) in Benzol bei 20°C zu den grünbraunen bzw. braunen Komplexen **IIIa,b** in 53 bzw. 48% Ausbeute. <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch sind keine Zwischenprodukte nachweisbar.

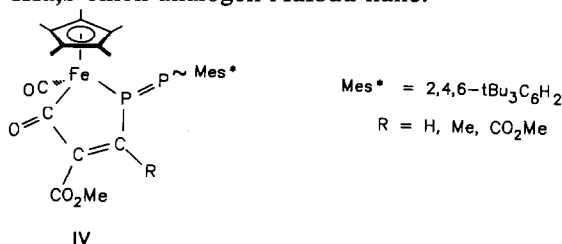
Konstitution und Konfiguration der Komplexe **IIIa,b** wurden durch Elementaranalysen und spektroskopische Methoden gesichert. In den IR-Spektren findet sich im Bereich für die Valenzschwingung terminaler Carbonylliganden nur noch eine starke Bande [**IIIa**: 1935; **IIIb**: 1944 cm<sup>-1</sup>]. Die Valenzschwingung der acylischen CO-Gruppe des Metallacyclus wird bei 1616 cm<sup>-1</sup> als mittelstarke bis schwache Bande beobachtet. Die beiden Estergruppen geben sich durch Carbonylbanden bei 1742 und 1716 cm<sup>-1</sup> (**IIIa**) bzw. 1740 und 1717 cm<sup>-1</sup> (**IIIb**) zu erkennen. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt für beide Komplexe jeweils ein Singulett im Bereich von P=C-Doppelbindungen [7] ( $\delta = 357.7$  **IIIa**; 313.6 **IIIb**), die jedoch relativ zu den Resonanzen in den Edukten **Ia,b** ( $\delta = 641.5$  bzw. 520.0) [2]



Correspondence to: Prof. Dr. L. Weber.

\* XIX. Mitteilung, siehe Lit. 1.

kräftig zu hohem Feld verschoben sind. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der terminalen Carbonylliganden und der acylischen CO-Funktionen in **IIIa** und **IIIb** werden als Dubletts bei  $\delta$  218.2 ( $^2J_{\text{PC}} = 21.4$  Hz bzw. 20.8 Hz) und  $\delta$  263.6 ( $^2J_{\text{PC}} = 16.8$  Hz) bzw.  $\delta$  264.2 ( $^2J_{\text{PC}} = 13.7$  Hz) registriert. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der beiden chemisch und magnetisch verschiedenen Estercarbonylgruppen treten als Dubletts bei  $\delta$  166.3 ( $^2J_{\text{PC}} = 21.4$  bzw. 23.7 Hz) und als Singulets bei  $\delta = 164.2$  bzw. 164.3 auf. Die olefinischen Ringkohlenstoffatome geben zu Dubletts im Bereich von  $\delta$  156.3–163.6 ( $^2J_{\text{PC}} = 13.8$ –37.3 Hz) Anlaß. Der IR- und NMR-Spektrenvergleich legt für die fünfgliedrigen Ringe **IV** [5a] und **IIIa,b** einen analogen Aufbau nahe.



Beide Verbindungstypen unterscheiden sich in der Natur der exocyclischen Doppelbindungen am Ringphosphoratom. Dubletts bei  $\delta$  176.4 ( $^1J_{\text{PC}} = 10.7$  Hz) und  $\delta$  180.8 ( $^1J_{\text{PC}} = 4.6$  Hz) ordnen wir den  $^{13}\text{C}$ -Kernen der P=C-Funktion in **IIIa** und **IIIb** zu. Die Stereochemie an der P=C-Bindung läßt sich aus  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ableiten. Die Singulets der Methylestergruppen liegen in **IIIa** dicht beieinander ( $\delta = 3.35, 3.46$ ;  $\Delta\delta = 0.11$ ), während sie in **IIIb** deutlich stärker separiert sind ( $\delta = 2.87, 3.44$ ;  $\Delta\delta = 0.57$ ). Dies wird verständlich, wenn die der P=C-Bindung benachbarte Methylestergruppe zur Mitte des Phenylrings orientiert ist und von dessen Magnetfeld zusätzlich abgeschirmt wird. Die hieraus abzuleitende Z-Konfiguration an der P=C-Funktion wird durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten erhärtet. Es ist bekannt, daß Kerne in der Nachbarschaft des lone pairs viel stärker mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern koppeln als in der *trans*-Position.  $\eta^1$ -gebundene Metallfragmente ändern hieran nichts wesentliches. In **Ib** mit *E*-Konfiguration [8] wird die Konstante  $^3J_{\text{PC}}$  mit den  $^{13}\text{C}$ -Kernen der Me<sub>3</sub>Si-Gruppe zu 9.7 Hz bestimmt. Auch in **Ia** tritt die entsprechende Resonanz als Dublett ( $^3J_{\text{PC}} = 15.6$  Hz) auf, während die dem lone pair abgewandte Me<sub>3</sub>Si-Gruppe als Singulett beobachtet wird. Ein Dublett für die Me<sub>3</sub>Si-Gruppe ( $\delta = 0.4$ ;  $^3J_{\text{PC}} = 4.9$  Hz) in **IIIb** ist daher am besten mit der *cis*-Position von Eisen und Silylgruppe vereinbar.

Das freie Elektronenpaar am Phosphoratom besetzt im Metallophosphaalken das HOMO und verleiht den Molekülen nucleophilen Charakter [2b]. Wir nehmen an, daß im ersten Schritt der Reaktion des P-lone pair mit einem  $\pi^*$ -Orbital der Dreifachbindung des elektronenarmen Alkins in Wechselwirkung tritt und dabei

das Intermediat **A** entsteht. Der nucleophile Angriff des carbanionischen Zentrums in **A** auf den positiv polarisierten Carbonylkohlenstoff eines CO-Liganden führt zum Ringschluß. Formal fungiert dabei das Metallophosphaalken als 1,3-Dipol. Der dabei entstandene  $\eta^1\text{-P}, \eta^1\text{-C}$ -Ligand besitzt die Strukturmerkmale eines 2-Phospha-1,3-butadiens. Dieser Prozeß wird bei **IIIb** noch von einer *E/Z*-Isomerisierung gefolgt, wie sie auch bei den Cycloaddukten vom Typ **IV** beobachtet wurde.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Darstellung von **IIIa**

Man rührt eine Lösung von 1.05 g (2.4 mmol) **Ia** und 0.34 g (2.4 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester **II** in 30 ml Benzol 1 h bei 20°C. Die Reaktionslösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel und flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus n-Pentan bei 4°C erhält man 0.74 g eines grünbraunen Pulvers. Gef.: C, 51.78; H, 6.69. C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>FeO<sub>6</sub>PSi<sub>2</sub> (578.55). ber.: C, 51.90; H, 6.79%.

IR (KBr):  $\nu(\text{CO}_{\text{term}}) = 1935\text{s}$ ;  $\nu(\text{CO}_{\text{Ester}}) = 1742\text{m}$ , 1716m;  $\nu(\text{CO}_{\text{acyl}}) = 1617\text{w cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C):  $\delta$  0.21 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.41 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.57 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 1.4$  Hz, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 3.35 (s, 3H, OMe), 3.46 (s, 3H, OMe).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C):  $\delta$  3.5 (s, SiCH<sub>3</sub>), 10.1 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 52.0 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 52.1 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 95.8 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 158.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 19.8$  Hz, P=C=C), 163.6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 35.1$  Hz, P=C=C), 164.2 (s, P=C=C-C(O)), 166.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 21.4$  Hz, P=C-C(O)), 176.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 10.7$  Hz, P=C), 218.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 21.4$  Hz, CO<sub>term</sub>), 263.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 16.8$  Hz, CO<sub>acyl</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C):  $\delta$  357.7 s.

MS/EI (70 eV):  $m/e = 578$  (M<sup>+</sup>).

#### 3.2. Darstellung von **IIIb**

Analog zur Darstellung von **IIIa** erhält man aus 1.00 g (2.3 mmol) **Ib** und 0.33 g (2.3 mmol) **II** 0.64 g (48%) **IIIb** in Form brauner dünner Nadeln. Gef.: C, 58.00; H, 6.18. C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>FeO<sub>6</sub>PSi (582.47) ber.: C, 57.73; H, 6.06%.

IR (KBr):  $\nu(\text{CO}_{\text{term}}) = 1944\text{s}$ ;  $\nu(\text{CO}_{\text{Ester}}) = 1740\text{sh}$ ; 1717s;  $\nu(\text{CO}_{\text{acyl}}) = 1616\text{m cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C):  $\delta$  0.19 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.63 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 1.5$  Hz, 15H, C<sub>6</sub>Me<sub>5</sub>), 2.87 (s, 3H, OMe), 3.44 (s, 3H, OMe), 6.96–7.44 (m, 5H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C):  $\delta$  0.4 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 4.9$  Hz, SiCH<sub>3</sub>), 9.9 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 51.6 (s, OMe), 51.9 (s, OMe), 94.9 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 126.3 s, 126.4 s, 127.6 s, 128.2 s (*o,m,p*-Phenyl-C), 143.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 17.8$  Hz, *i*-Phenyl-C), 156.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13.8$  Hz, P=C=C), 162.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 37.3$  Hz, P=C=C), 164.3 (s, P=C=C-C(O)),

166.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 23.7$  Hz, P-C-C(O)), 180.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 4.6$  Hz, P=C), 218.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 20.8$  Hz, CO<sub>term</sub>), 264.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13.7$  Hz, CO<sub>acyl</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C):  $\delta$  313.6 s.

MS/EI (70 eV):  $m/e = 582$  (M<sup>+</sup>).

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, dem Fond der Chemischen Industrie sowie der BASF AG Ludwigshafen für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 XIX. Mitteilung: L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler und B. Neumann, *Z. Naturforsch., Teil B*, 48 (1993) 1784.
- 2 (a) D. Gudat, E. Niecke, A.M. Arif, S. Quashie und A.H. Cowley, *Organometallics*, 5 (1986) 593; (b) E. Niecke, H.-J. Metternich, M. Nieger, D. Gudat, P. Wenderoth, W. Malisch, C. Hahner und W. Reich, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1299.
- 3 L. Weber, E. Lücke und R. Boese, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 23.
- 4 L. Weber, A. Rühlicke, H.-G. Stammler und B. Neumann, *Organometallics*, 12 (1993) 4653.
- 5 (a) L. Weber, M. Frebel und R. Boese, *New J. Chem.*, 13 (1989) 303; (b) L. Weber, M. Frebel und R. Boese, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2091.
- 6 M.T. Ashby, J.H. Enemark, *Organometallics*, 6 (1987) 1323.
- 7 (a) S. Lochschmidt und A. Schmidpeter, *Phosphorus and Sulfur*, 29 (1986) 73; (b) R. Appel, in M. Regitz und O.J. Scherer (Hrsg.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, S. 157.
- 8 L. Weber, A. Rühlicke und H.-G. Stammler, unveröffentlicht.