

Das erste [1]Titanocenophan mit Phosphor-Brücke

Hartmut Köpf* und Nikolaos Klouras**

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
 Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12

(Eingegangen 15. Juni 1982. Angenommen 8. August 1982)

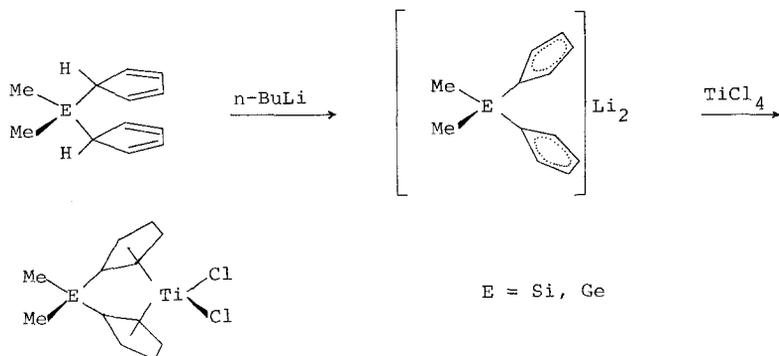
The First Phosphorus-Bridged [1]Titanocenophanes

$PhPCp_2$ could be prepared by the reaction of $PhPCl_2$ with $CpNa$. The metallation of $PhPCp_2$ with $n-BuLi$ and the following reaction with $TiCl_4$ led to the first P-bridged [1]titanocenophane. Structural assignments of this compound could be made on the base of its 1H -NMR spectrum.

(Keywords: Phenylbis(cyclopentadienyl)phosphane; P-Phenyl-1,1'-phosphanediylbis(cyclopentadienyl)titanium(IV) dichloride; [1]Titanocenophanes)

Einleitung

Die ersten monomeren 1,1'-Element-verbrückten Metallocen-Derivate mit Heterobrückenatom wurden im Jahre 1974 von H. Köpf und W. Kahl¹ durch Einsatz aromatisierter Elementbis(cyclopentadienyle) der IV. Hauptgruppe als π -Liganden hergestellt.



** Permanente Adresse: Institut für Anorganische Chemie, Universität Patras, Korinthoustr. 231, Patras, Griechenland.

Seitdem sind nach der gleichen Darstellungsmethode (siehe Formelschema) weitere [1]Metallocenophandihalogenide der allgemeinen Formel $RR'E(C_5H_4)_2MX_2$ ($R = R' = CH_3, C_2H_5$ oder $R = CH_3, R' = H$; $E = C, Si, Ge$; $M = Ti, Zr, Hf$; $X = F, Cl, Br, I$) synthetisiert und 1H -NMR-spektroskopisch untersucht worden²⁻⁴.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Darstellung des P-Phenyl-1,1'-phosphandiylbis(cyclopentadienyl)titan(IV)chlorids, des ersten [1]Metallocenophans mit Phosphor als Heterobrückenatom.

Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen bis auf die Aufarbeitung des Rohprodukts wurden unter reinem Argon und mit absolut trockenen, luftfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Verwendete Abkürzungen: $Me = CH_3$, $n-Bu = n-C_4H_9$, $Cp = C_5H_5$ (Cyclopentadienyl), $Ph = C_6H_5$ (Phenyl), $THF =$ Tetrahydrofuran.

Phenylbis(cyclopentadienyl)phosphan

Zu 9,5 g (108 mmol) $CpNa$ in 100 ml Toluol wird unter Rühren bei $-50^\circ C$ eine Lösung von 5 ml (36,8 mmol) $PhPCl_2$ in 20 ml Toluol innerhalb von 15 min zugetropft. Nach beendeter $PhPCl_2$ -Zugabe wird ca. 2 h ohne Kühlung weitergerührt. Nach Absetzenlassen wird von der klaren, gelben Toluollösung eine Stichprobe abpipettiert, aus der nach Konzentrieren im Vakuum ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen wird. Wegen der extremen Empfindlichkeit der Substanz wird sie nicht isoliert, sondern nach Filtration durch eine Umkehrfritte als Lösung umgesetzt.

Dilithiumphenylbis(cyclopentadienyl)phosphan

Bei $-25^\circ C$ werden zu der klaren, gelben Toluollösung von $PhPCp_2$ (theoretische Ausbeute angenommen) unter Rühren 42 ml einer in Petrolether 74 mmol $n-BuLi$ enthaltenden Lösung innerhalb 30 min zugetropft. Nach 10 min entsteht ein weißes, schwerlösliches, voluminöses Produkt, das nach der Zugabe der $n-BuLi$ -Lösung 2 h bei tiefer Temperatur gerührt wird.

P-Phenyl-1,1'-phosphandiylbis(cyclopentadienyl)titan(IV)chlorid

Zu der wie oben hergestellten Suspension von $PhP(C_5H_4Li)_2$ werden bei $-20^\circ C$ 4 ml (36 mmol) $TiCl_4$ in 20 ml Toluol zugetropft. Man erhält eine schwarze Lösung, die nach einstündigem Rühren und der Zugabe von 50 ml THF allmählich rot wird. Danach wird unter Rühren 2 h am Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Unter Luftzutritt wird der Rückstand mit 300 ml heißem Toluol ausgezogen und die Extraktionslösung mehrmals filtriert. Einengen bis zur ausreichenden Ausfällung des Produkts als rote Kristalle und scharfes Abnutschen ergibt 0,5 g (4% Ausbeute) schön rote, glänzende Kristalle.

$C_{16}H_{13}Cl_2PtI$. Ber. C 54,13, H 4,49, Cl 18,82.
Gef. C 54,48, H 3,69, Cl 19,97.

Ergebnisse und Diskussion

Phenylbis(cyclopentadienyl)phosphan

Durch stöchiometrische Reaktion von PBrF_2 mit CpK bei -78°C ist Cyclopentadienyldifluorphosphan als erste Phosphorecyclopentadienylverbindung hergestellt worden⁵. Analog dazu und nach den bisherigen Erfahrungen^{1, 2, 4} wurde das Phenylbis(cyclopentadienyl)phosphan synthetisiert:

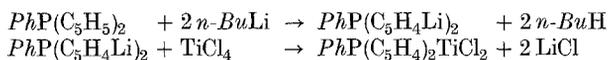


Das Ende des Reaktionsablaufs wurde durch die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums ermittelt, das die erwarteten Signale im entsprechenden Bereich zeigte. Wegen der Zersetzlichkeit des Reaktionsprodukts wurde auf eine Isolierung der Verbindung verzichtet. Nach der Abtrennung des NaCl und unumgesetzten CpNa wurde die Toluolphase gleich weiter umgesetzt.

Nach Auskunft des ^{19}F -NMR-Spektrums besitzt F_2PCp oberhalb 25°C eine fluktuierende Struktur (Kopplung der ^{19}F -Kerne mit allen fünf Ringprotonen). Auch das ^1H -NMR-Spektrum beweist dieses Verhalten⁵. Das bei 20°C in Toluol aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von PhPCp_2 zeigt, außer einem Phenylmultiplett bei $\delta = 7,35$ ppm, ein Multiplett im olefinischen Bereich nahe $6,63$ und ein komplexes Multiplett nahe $3,08$ ppm. Die beiden letztgenannten Signale werden in Analogie zu F_2PCp den ungesättigten bzw. den aliphatischen C_5H_5 -Protonen zugeordnet. Alle drei Multipletts sind durch ^{31}P -Kopplung zusätzlich aufgespalten. Da die Multipletts hier keine Koaleszenzphänomene zeigen, kann bei Raumtemperatur Bindungsfluktuation ausgeschlossen werden.

P-Phenyl-1,1'-phosphandiylbis(cyclopentadienyl)titan(IV)chlorid

Ausgehend von PhPCp_2 und $n\text{-BuLi}$ entstand bei -25°C in Toluol $\text{PhP}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2$ als schwerlösliches, voluminöses Produkt, das anschließend mit TiCl_4 umgesetzt wurde:



Das in geringer Ausbeute gewonnene $\text{PhP}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ stellt eine bei Raumtemperatur luftstabile, bei 210°C sich unter Schwarzfärbung zersetzende Substanz dar; die Löslichkeit in CHCl_3 und Toluol ist bemerkenswert gut.

Bei [1]Metallocenophanen ist durch die Verklammerung der beiden Cp -Ringe deren freie Rotation auf eine Pendelbewegung eingeschränkt, so daß anstelle des bei einfachen Metallocenen wie $(\eta^5-C_5H_5)_2ML_2$ für alle zehn Protonen auftretenden Singulets bei den [1]Metallocenophanen $RR'E(\eta^5-C_5H_4)_2ML_2$ für die verbliebenen acht paarweise magnetisch gleichwertigen Cp -Protonen zwei triplettartige Multipletts vom $AA'XX'$ -Kopplungstyp auftreten¹⁻⁴. Im 1H -NMR-Spektrum der in CCl_4 gelösten Verbindung $PhP(C_5H_4)_2TiCl_2$ tauchen ein Multipletts bei 7,53 ppm, für welches die Phenylprotonen verantwortlich sind, sowie im Bereich der Cp -Protonen drei Multipletts bei 7,23, 7,00 und 6,00 ppm im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 2 auf.

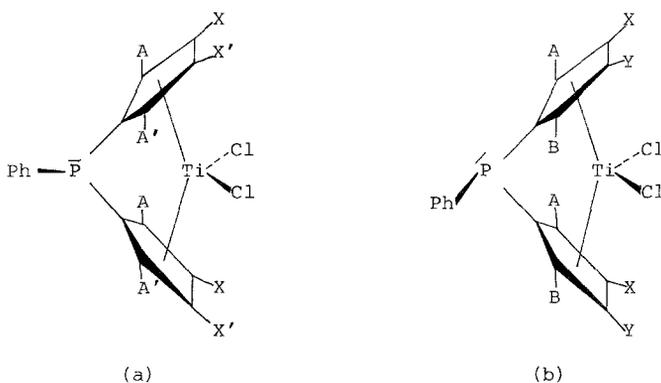


Abb. 1. Mögliche Strukturen für $PhP(C_5H_4)_2TiCl_2$

Zur Erklärung dieses Phänomens kann man annehmen, daß die Phenylgruppe — infolge einer bei Raumtemperatur inversionsstabilen, pyramidalen Konfiguration am Phosphoratom — unsymmetrisch zu den Cp -Ringen steht, so daß die paarweise Gleichwertigkeit der AA' - und der XX' -Protonen (Abb. 1a) in beiden Ringen aufgehoben wird (Abb. 1b). Folglich sollte man ein Kopplungsmuster $ABXY$ erwarten, also möglicherweise ein Spektrum von vier intensitätsgleichen Multipletts. Offenbar wirkt sich aber der Anisotropieeffekt der Phenylgruppe nur auf die benachbarten Protonen A und B spürbar aus, während die X- und Y-Teilspektren zusammenfallen¹. Daraus erklärt sich das beobachtete Muster von drei Multipletts im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 2. Zusätzliche Aufspaltungen dieser Multipletts rühren von ^{31}P -Kopplung her. Das Gesamt-Intensitätsverhältnis Cp -Signale : Ph -Signal = 8 : 5 bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung.

Literatur

- ¹ Köpf *H.*, Kahl *W.*, J. Organometal. Chem. **64**, C37 (1974).
- ² Köpf *H.*, Klouras *N.*, Chemie-Dozenten-Tagung Regensburg, Referateband, B60 (1976).
- ³ Köpf-Maier *P.*, Kahl *W.*, Klouras *N.*, Hermann *G.*, Köpf *H.*, European J. of Medicinal Chemistry **16**, 275 (1981).
- ⁴ Klouras *N.*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1977.
- ⁵ Bentham *J.*, Ebsworth *E.*, Moretto *H.*, Rankin *D.*, Angew. Chem. **84**, 683 (1972).