

Pentamethylcyclopentadienyl-substituierte Cyclophosphane als Quelle für P_x -Einheiten in Übergangsmetallkomplexen

Peter Jutzi* und Rainer Kroos

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 16. Februar 1988

Tris(pentamethylcyclopentadienyl)cyclotriphosphan, $(Me_5C_5P)_3$ (2), reagiert mit Komplexen des Typs $M(CO)_3L_3$ ($M = Cr, Mo$ und W ; $L = CH_3CN$) (1a–c) zu den Cyclotriphosphor-Komplexen $(\eta^5-Me_5C_5)M(CO)_2\eta^3-P_3$ (3a–c). Die Komplexe 3a bzw. 3c entstehen auch bei der Umsetzung des bicyclischen Hexaphosphans $P_6(C_5Me_5)_4$ (5) mit 1a bzw. 1c. Im Fall der Molybdän-Verbindung 1b erhält man je nach Reaktionsführung den Cyclotriphosphor-Komplex 3b oder ein Gemisch aus 3b, $[(\eta^5-Me_5C_5)Mo]_2(\mu-\eta^6-P_6)$ (6) und $[(\eta^5-Me_5C_5)Mo(CO)_2]_2(\mu-\eta^2-P_2)$ (7). Unter Bestrahlung läßt sich der Komplex 3b nahezu vollständig in den Tripeldecker-Komplex 6 überführen. Die beschriebenen Reaktionen eröffnen einen neuen Zugang zu Übergangsmetallkomplexen mit nackten Phosphor-Einheiten als Liganden.

Pentamethylcyclopentadienyl-Substituted Cyclophosphanes as a Source for P_x Units in Transition-Metal Complexes

Tris(pentamethylcyclopentadienyl)cyclotriphosphane, $(Me_5C_5P)_3$ (2), reacts with complexes of the type $M(CO)_3L_3$ ($M = Cr, Mo, W$; $L = CH_3CN$) (1a–c) to give the cyclotriphosphorus complexes $(\eta^5-Me_5C_5)M(CO)_2\eta^3-P_3$ (3a–c). The complexes 3a and 3c are also formed in the reaction of the bicyclic hexaphosphane $P_6(C_5Me_5)_4$ (5) with 1a and 1c, respectively. In case of the molybdenum compound 1b the cyclotriphosphorus complex 3b or a mixture of 3b, $[(\eta^5-Me_5C_5)Mo]_2(\mu-\eta^6-P_6)$ (6), and $[(\eta^5-Me_5C_5)Mo(CO)_2]_2(\mu-\eta^2-P_2)$ (7) is formed, depending on the reaction conditions. By irradiation the complex 3b is transferred nearly quantitatively to the tripeldecker complex 6. The reactions described open a new access to transition-metal complexes with naked phosphorus units as ligands.

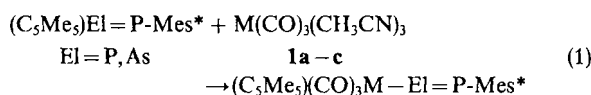
Übergangsmetallkomplexe mit unsubstituierten P_x -Einheiten als Liganden kennt man seit etwa 15 Jahren. Den größten Anteil bilden dabei die Cyclotriphosphor-Komplexe, die bisher meist durch Substitution eines Phosphoratoms des P_4 -Moleküls durch ein isolobales Metallfragment dargestellt worden sind. Einen Höhepunkt in der Komplexchemie mit nackten P_x -Einheiten stellt die kürzlich von Scherer^{1,2)} beschriebene Stabilisierung von *cyclo*- P_5 - und $-P_6$ -Fragmenten dar, die als Phosphoranaloga der π -Liganden $C_5H_5^-$ und C_6H_6 anzusehen sind. Die Ergebnisse der Forschung auf diesem Gebiet sind bisher in vier Übersichtsartikeln zusammengefaßt worden³⁾.

Mit den Metallen der sechsten Nebengruppe konnten in der Arbeitsgruppe von Scherer unter anderem die Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe des Typs A, B und C mit P_2 -, P_3 - und P_6 -Einheiten als Liganden dargestellt werden (siehe Abb. 1). Ausgangsprodukte waren neben weißem Phosphor die entsprechenden Pentamethylcyclopentadienyl-Carbonyl-Komplexe mit Metall-Metall-Dreifachbindung. Es entstehen jeweils Produktgemische mit relativ geringen Anteilen an den gewünschten P_x -Komplexen^{1,2)}.

Wir berichten hier über einen alternativen Zugang zu den P_x -Komplexen der VIb-Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram sowie über eine Photosynthese des Tripeldecker-Sandwichkomplexes $[(\eta^5-Me_5C_5)Mo]_2(\mu-\eta^6-P_6)$ (6) mit Hexaphosphabenzol als zentralem Brückenligand.

Ergebnisse

Die Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Diphosphenen und Phosphaarsenen mit den Tris(acetonitril)tricarboxymetall-Komplexen der VIb-Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram (1a–c) hat sich als wertvolle Methode zur Darstellung neuer Diphosphenyl- und Arsaphosphenyl-Komplexe erwiesen⁴⁾ (siehe Gleichung 1). Bei diesen Reaktionen bildet sich zunächst nach Abspaltung eines Acetonitril-Liganden über das freie Elektronenpaar am Phosphor oder Arsen eine Phosphor- bzw. Arsen-Übergangsmetall-Bindung aus. Anschließend wandert der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand vom Hauptgruppenelement an das Übergangsmetall, an welchem er nach Austritt weiterer Acetonitril-Liganden pentahapto-gebunden vorliegt. Bei der Pentamethylcyclopentadienyl-Wanderung wird das freie Elektronenpaar am Hauptgruppenelement zurückgebildet.



	1a	1b	1c
M	Cr	Mo	W

Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl

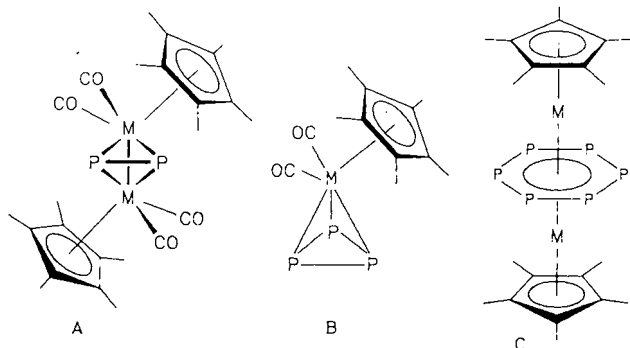
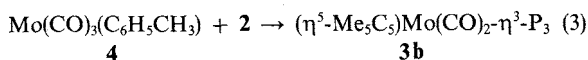
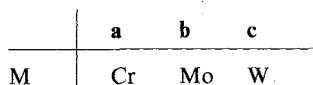
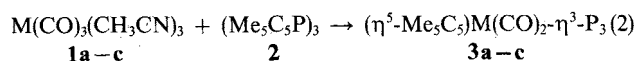


Abb. 1. VIb-Metall-Komplexe mit P_2 -, P_3 - und P_6 -Einheiten

Auch im Falle von Cyclophosphanen mit Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden beobachtet man bei der Umsetzung mit reaktiven VIb-Metall-Komplexen eine Wanderung des Liganden an das Übergangsmetall. Dies belegen wir im folgenden am Beispiel des Tris(pentamethylcyclopentadienyl)cyclotriphosphans (**2**)⁵ und des 2,3,4,6-Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)bicyclo[3.1.0]hexaphosphans (**5**)⁶. Bei derartigen Reaktionen werden Metallkomplexe mit nackten P_x-Einheiten als Liganden gebildet.

Umsetzung des Cyclotriphosphans **2** mit den Tris(acetonitril)tricarbonyl-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram (**1a–c**) in Toluol als Lösungsmittel führt zu den Dicarbonyl-η⁵-pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen **3a–c** mit P₃-Einheiten als Liganden (siehe Gl. (2)). Hierbei wandert einer der Cyclopentadienyl-Liganden aus **2** an das jeweilige Übergangsmetall, die restlichen beiden Liganden werden vermutlich als Me₅C₅-Radikale abgespalten⁷.



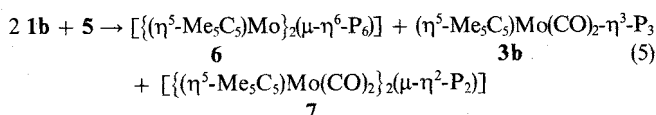
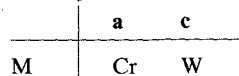
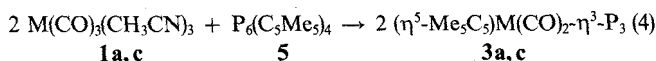
Die Metallkomplexe zeigen in der Reihe **1a** > **1b** > **1c** eine deutliche Reaktivitätsabstufung: im Fall der Chrom- und Molybdän-Verbindungen **1a** bzw. **1b** kann nach 24- bzw. 48stündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur bzw. 60°C ³¹P-NMR-spektroskopisch kein Cyclotriphosphan mehr nachgewiesen werden; neben den Komplexen **3a** bzw. **3b** sind lediglich noch geringe Mengen anderer Verbindungen unbekannter Struktur zu erkennen. Dagegen reagiert die Wolfram-Verbindung **1c** mit **2** nur sehr langsam. Erst nach einwöchiger Reaktion bei Raumtemperatur haben sich geringe Anteile des Cyclotriphosphorkomplexes **3c** neben einer Vielzahl anderer unbekannter Produkte gebildet. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu keiner wesentlichen Ausbeutesteigerung an **3c**. Die von Scherer bereits beschriebenen^{1,2} Chrom- und Molybdän-Komplexe **3a** und **b** wurden anhand ihrer typischen ³¹P-NMR-Daten identifiziert. Der bisher noch unbekannte Wolfram-Cyclotriphosphorkomplex **3c** zeigt im ³¹P-NMR Spektrum wie die Verbindungen **3a** und **b** ein Signal bei sehr hohem Feld (δ = –380⁸). Wie von anderen η³-P₃-Komplexen bekannt^{3d}, scheint auch hier eine sehr kleine Phosphor-Metall-Kopplung vorzuliegen, da im ³¹P-NMR-Spektrum keine Wolfram-Satelliten zu erkennen sind.

Der Toluol-Komplex Mo(CO)₃(C₆H₅CH₃) (**4**) reagiert mit **2** zwar ebenfalls zum Cyclotriphosphor-Komplex **3b** (siehe Gl. 3), zeigt aber eine deutlich geringere Reaktivität als der Tris-acetonitril-Komplex **1b**. So kann nach 24stündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur ³¹P-NMR-spektroskopisch erst ein geringer Umsatz nachgewiesen werden.

Auch der Phosphor-Bicyclus **5** kommt als Quelle für P₃-Komplexe in Frage. Setzt man **5** mit den Acetonitril-Komplexen von Chrom (**1a**) bzw. Wolfram (**1c**) in siedendem

Toluol um, so gelangt man zu den bekannten Cyclotriphosphor-Komplexen **3a** und **c** (siehe Gl. 4). Offensichtlich wird bei diesen Reaktionen das Hexaphosphan **5** in zwei P₃-Fragmente gespalten; unter Pentamethylcyclopentadienyl-Wanderung zum Übergangsmetall entstehen die Cyclotriphosphor-Komplexe **3a** und **c**.

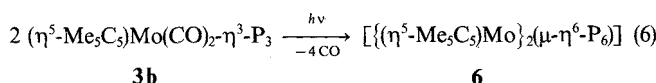
Bei der Reaktion von **5** mit dem Molybdän-Komplex **1b** in siedendem Toluol kann man ³¹P-NMR-spektroskopisch fast das gleiche Produktspektrum nachweisen, wie es Scherer bei der Umsetzung von P₄ mit [(η⁵-C₅Me₅)Mo(CO)₂]₂-(Mo≡Mo) gefunden hat²) (siehe Gl. (5)).



In der Reaktionslösung findet man neben dem Hexaphosphabenzol-Komplex **6** und dem Cyclotriphosphor-Komplex **3b** auch den Diphosphor-Komplex **7**⁹. In siedendem Benzol als Lösungsmittel entsteht nach ³¹P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle lediglich der Cyclotriphosphor-Komplex **3b** und in geringem Maße der Hexaphosphabenzol-Komplex **6**.

Ein interessantes thermisches und photochemisches Verhalten zeigt der P₃-Komplex **3b**. Beim Erhitzen unter Rückfluß in Toluol findet man nach 24 Stunden im ³¹P-NMR-Spektrum ein für den P₆-Komplex **6** charakteristisches Signal bei δ = –315. Das Verhältnis der Intensitäten von **6** zu **3b** beträgt aber lediglich 1:10. Nach drei Tagen liegt es bei etwa 4:10. Auch eine Erhöhung der Temperatur (siedendes Xylol, drei Tage Reaktionszeit) hat keine vollständige Umwandlung des Cyclotriphosphorkomplexes zur Folge. ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt, daß diese Reaktion ohne Bildung von Nebenprodukten abläuft.

Auch durch Bestrahlung in Toluol kann man den P₃-Komplex **3b** in den P₆-Komplex **6** überführen (siehe Gl. 6). Im Gegensatz zur thermisch induzierten Umwandlung verläuft die Photoreaktion nahezu vollständig¹⁰ und einheitlich: im Rohprodukt läßt sich NMR-spektroskopisch nur der Komplex **6** nachweisen¹¹. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung kann **6** in analysenreiner Form isoliert werden.



Die Bildung von μ-η⁶-cyclo-P₆-Tripeldeckerkomplexen ist bisher stets über P₂- und P₄-Komplexe als Zwischenstufen postuliert worden^{3d}. Die in Gleichung (6) beschriebene Reaktion zeigt, daß P₆-Komplexe prinzipiell auch aus P₃-Komplexen als Vorstufen entstehen können. Voraussetzung für eine P₃ → P₆-Umwandlung ist vermutlich, daß der als Substrat verwendete P₃-Komplex thermisch oder photochemisch zwei Koordinationsstellen am Metall freimacht, um

aus dieser Situation heraus eine Dimerisierung zum P_6 -Komplex zu ermöglichen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß der Einsatz von Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Cyclophosphanen eine gezielte Synthese von hochaktuellen P_x -Komplexen ermöglicht. Die Vielseitigkeit des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden in der Phosphorchemie wird damit erneut unter Beweis gestellt.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Argon ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbereitet. — NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen (Heterokern Spektren protonenbreitbandentkoppelt). Geräte: 1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AM 300, 1H -NMR: 300 MHz, ^{13}C -NMR: 75 MHz, ^{31}P -NMR: 121 MHz. — IR-Spektren: Beckman Accu Lab 6 (KBr-Preßling). — MS: Finnigan MAT 311 A (70 eV, 300 μA Emission). — Quecksilber-Hochdrucklampe Hanau TQ 150. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Dicarbonyl(η^3 -cyclotriphosphor)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän (**3b**): Zu einer Suspension von 2.56 g (8.45 mmol) $Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$ (**1b**) in 40 ml Toluol gibt man 3.46 g (6.94 mmol) $(Me_5C_5P)_3$ (**2**) in 50 ml Toluol und rührt 48 h bei 60°C. Das Lösungsmittel wird danach i. Vak. vollständig entfernt. Man nimmt den Rückstand (4.40 g schwarz braunes Öl) in 20.0 ml CH_2Cl_2 auf. Die klare Lösung verrührt man mit 5 g Florisil (Merck), trocknet i. Vak. bis zur Rieselfähigkeit und chromatographiert an Aluminiumoxid basisch (Säule 14 \times 3 cm). Mit Toluol/Hexan (1:1) eluiert man eine gelbe Zone von reinem **3b**, das aus Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 1.33 g (37%, bezogen auf **2**), Schmp. 179°C (Zers., unkorrt.). — ^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = -335$, s (Lit.²⁾ — 336.5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 11.9$ (CH_3), 100.2 (Ring-C), 225.5 (CO). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.98$, s. — MS: m/z (%) = 382 (M^+ , 25), 354 ($M^+ - CO$, 27), 326 ($M^+ - 2CO$, 87), 320 ($M^+ - 2P$, 100), 261 ($M^+ - 3P - CO$, 5). — IR [$\nu(CO)$]: 1990 cm^{-1} (vs), 1940 (vs) [Lit.²⁾ 1990 (vs), 1938 (vs)].

$C_{12}H_{15}MoO_2P_3$ (380.1)

Ber. C 37.92 H 3.98

Gef. C 36.59 H 4.28 Molmasse 380 (MS)

Dicarbonyl(η^3 -cyclotriphosphor)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)chrom (**3a**) und -wolfram (**3c**): Zu einer Suspension von 1.00 g (3.86 mmol) $Cr(CO)_3(CH_3CN)_3$ (**1a**) bzw. 710 mg (1.79 mmol) $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ (**1c**) in 20 ml Toluol gibt man 1.50 g (3.01 mmol) bzw. 590 mg (1.18 mmol) $(Me_5C_5P)_3$ (**2**) in 40 ml Toluol. Man rührt 24 h (im Fall der Chrom-Verbindung) bzw. 7 d (Wolfram-Verbindung) bei Raumtemperatur. Die dunkle Reaktionslösung wird danach i. Vak. eingengt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. — ^{31}P -NMR (Toluol): **3a**: $\delta = -270$, s (Lit.¹⁾ — 269.7); **3c**: $\delta = -380$, s¹²⁾.

*Umsetzung von 2,3,4,6-Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)bis(cyclo[3.1.0]hexaphosphan) (**5**) mit 1a–c*: Eine Suspension von 1.80 mmol $M(CO)_3(CH_3CN)_3$ (**1a** 470 mg, **1b** 550 mg, **1c** 700 mg) in 5 ml

Toluol wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 0.3 mmol (0.25 g) $P_6(C_5Me_5)_4$ (**5**) in 2 ml Toluol versetzt. Man erhitzt noch 2 h unter Rückfluß und untersucht die Reaktionslösungen ^{31}P -NMR-spektroskopisch. — ^{31}P -NMR (Toluol; rel. Intensitäten in Klammern): $M = Cr$: $\delta = -269$, s (Lit.¹⁾ — 269.7), **3a**¹²⁾; $M = Mo$: $\delta = -337$, s (14) (Lit.²⁾ — 336.5), **3b**; $\delta = -316$, s (4) (Lit.²⁾ — 315.6), **6**; $\delta = -119$ (3), s; $\delta = -48$, s (5) (Lit.²⁾ — 48.4), **7**; $M = W$: $\delta = -380$, s, **3c**¹²⁾.

μ -(η^6 -Cyclohexaphosphor)-bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-dimolybdän (**6**): Eine Lösung von 890 mg (2.34 mmol) **3b** in 150 ml Toluol wird mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner 24 h bestrahlt. Man entfernt das Lösungsmittel im Hochvak. vollständig und nimmt den Rückstand (650 mg; Rohausbeute 86%) in CH_2Cl_2 auf. Diese Lösung wird auf Florisil aufgezogen und an Aluminiumoxid basisch chromatographiert (Säule 5 \times 2 cm). Mit Hexan/Toluol (1:1) eluiert man eine blaßgelbe Fraktion von **6**. Ausb. 250 mg (33%). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -315$, s. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 95.3$ (Ring-C), 11.6 (CH_3). — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.46$. — MS: m/z (%) = 648 (M^+ , 100), 588 ($M^+ - 2P$, 8), 515 ($M^+ - C_5Me_5$, 2), 449 ($M^+ - C_5Me_5$, — 2P, 20), 326 ($M^+ - C_5Me_5$, — 3P, — Mo, 11).

$C_{20}H_{30}Mo_2P_6$ Ber. 649.88884 Gef. 649.88892 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1a: 16800-46-7 / **1b**: 15038-48-9 / **1c**: 16800-47-8 / **2**: 114029-17-3 / **3a**: 113924-87-1 / **3b**: 95675-36-8 / **3c**: 110935-87-0 / **5**: 113924-88-2 / **6**: 95675-35-7 / **7**: 95675-37-9

¹⁾ O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **98** (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 363.

²⁾ O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **97** (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 351.

^{3a)} M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **94** (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 330. — ^{3b)} M. Di Vaira, P. Stopponi, *Polyhedron* **6** (1987) 351. — ^{3c)} O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 1. — ^{3d)} O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **35** (1987) 1141.

⁴⁾ P. Jutzi, U. Meyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 559.

⁵⁾ P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) C5.

⁶⁾ $P_6(C_5Me_5)_4$ entsteht durch Thermolyse von $(Me_5C_5P)_3$ in siedendem Benzol; P. Jutzi, R. Kroos, in Vorbereitung.

⁷⁾ Der Verbleib der abgespaltenen C_5Me_5 -Liganden ist nicht weiter untersucht worden.

⁸⁾ Bisher wurde nur die entsprechende C_5H_5 -Verbindung beschrieben (siehe dazu Lit.^{3d)}). Das ^{31}P -NMR-Signal dieser Verbindung liegt gegenüber der C_5Me_5 -Spezies um 16 ppm zu höherem Feld verschoben. Eine Differenz in den ^{31}P -NMR-Verschiebungen um 16 ppm findet man auch in den C_5Me_5 - bzw. C_5H_5 -substituierten Dicarbonyl-cyclotriphosphor-Komplexen des Molybdäns [siehe dazu Lit.²⁾ und O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **268** (1984) C9].

⁹⁾ Ein weiteres Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = -118$ konnte bisher nicht zugeordnet werden.

¹⁰⁾ Während der Bestrahlung fallen geringe Mengen eines nicht näher charakterisierten amorphen Feststoffes aus.

¹¹⁾ In einigen Bestrahlungsexperimenten haben wir NMR-spektroskopisch zu sehr geringen Anteilen den Komplex *cis*-[(η^5 - C_5Me_5)(CO)Mo(μ - η^2 - P_2)]₂ (siehe Lit.²⁾) nachgewiesen.

¹²⁾ Es wurden jeweils nur die zugeordneten Signale angegeben. Die vollständigen ^{31}P -NMR-Spektren können beim Autor angefordert werden.