

Metalloce-*o*-phenylenbis(phenylphosphido)-Chelate des Molybdäns und Wolframs

Metalloce *o*-Phenylenebis(phenylphosphido) Chelates of Molybdenum and Tungsten

Hartmut Köpf* und Verena Richter

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

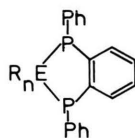
Z. Naturforsch. **43b**, 1653–1655 (1988); eingegangen am 14. Juni/29. August 1988

Metalloce Complexes, *o*-Phenylenebis(phenylphosphido) Chelates, Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-*o*-phenylenebis(phenylphosphane)diato-P,P'-molybdenum(IV), Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-*o*-phenylenebis(phenylphosphane)diato-P,P'-tungsten(IV)

The reaction of the metallocene dichlorides Cp_2MCl_2 ($Cp = \eta^5-C_5H_5$; $M = Mo, W$) with equimolar amounts of dilithium-*o*-phenylenebis(phenylphosphido) 1,2-(LiPPh) $_2$ C $_6$ H $_4$ yields the five-membered chelate complexes $Cp_2M[1,2-(PPh)_2C_6H_4]$ ($M = Mo, 1; W, 2$). Compounds **1** and **2** are characterized by IR, NMR and mass spectra.

Einleitung

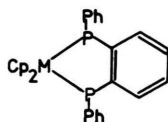
1,2-Bis(phenylphosphino)benzol [1, 2] dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung benzokondensierter Phosphor-Element-Heterocyclen des Typs **A** [3].



A

$n = 1, E = B, Al, N, P, As$
 $n = 2, E = C, Si, Ge, Sn$
 $R = Me, Et, i-Pr, Ph$

Kürzlich gelang die Synthese analoger Metallacyclen des Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocen-Systems vom Typ **B** [4].



B

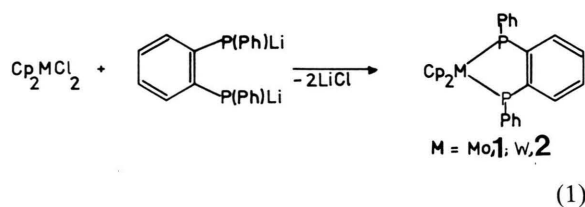
$M = Ti, Zr, Hf$

Über die entsprechenden Komplexe mit $M = Mo, W$ wird hier berichtet.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hartmut Köpf. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932–0776/88/1200–1653/\$ 01.00/0

Ergebnisse

Die erstmalige Darstellung fünfgliedriger Metallacyclen vom Typ **B** des Molybdocen- und Wolframocen-Systems erfolgte durch Umsetzung von Molybdocen- bzw. Wolframocendichlorid mit einem Äquivalent Dilithium-*o*-phenylenebis(phenylphosphid) nach (1). Die Molybdän-Verbindung **1** ist schwerlöslich in aromatischen und polaren Solvenzen, läßt sich aber mit Dimethylsulfoxid (DMSO) in einer zur Aufnahme eines ^{31}P -NMR-Spektrums ausreichenden Konzentration lösen. Das Wolfram-Derivat **2** löst sich in aromatischen Lösungsmitteln und Tetrahydrofuran (THF) gut. Die Identität der Komplexe **1** und 2 ist durch Analysendaten (Tab. I), ^{31}P -NMR-Spektren sowie durch IR- und Massenspektren (vgl. exp. Teil) gesichert.



In den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (Tab. I) von **1** und **2** erscheinen jeweils zwei scharfe Singulets mit unterschiedlicher Intensität im Erwartungsbereich für dreibindigen Phosphor. Im Hochtemperaturspektrum (bis 100 °C) ist an beiden Signalen keine Veränderung zu beobachten. Aufgrund der gehinderten Phosphorinversion existieren somit zwei Isomere mit *cis*- bzw. *trans*-ständigen Phenylgruppen, von wel-

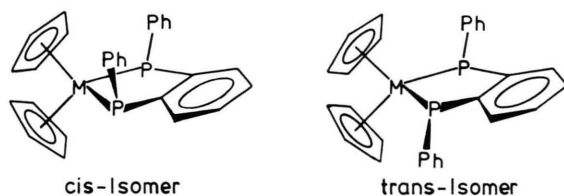
Verb.	M	Analyse (ber. Werte) (%)		δ (ppm) ^a	Isomeren- verteilung (%) ^b	Lösungs- mittel
		C	H			
1	Mo	64,61	4,54	-14,98	40 <i>cis</i>	DMSO/C ₆ D ₆
		(64,87)	(4,67)	-18,98	60 <i>trans</i>	
2	W	54,97	3,48	-26,80	5 <i>cis</i>	C ₆ D ₆
		(55,46)	(3,99)	-27,90	95 <i>trans</i>	

Tab. I. Analysenwerte und ³¹P{¹H}-NMR-Daten von Cp₂M[1,2-(PPh)₂C₆H₄].

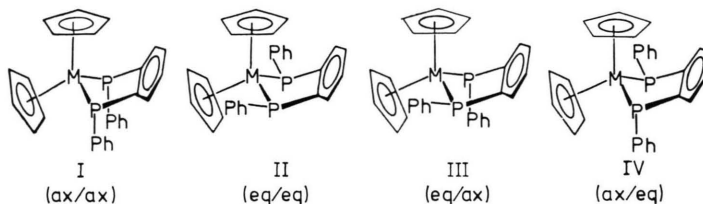
^a Verschiebungen der Resonanzsignale zu tieferem Feld werden mit positivem Vorzeichen bezüglich 85-proz. H₃PO₄ gekennzeichnet; ^b proz. Verhältnis aus Signalintegration berechnet.

chen das sterisch begünstigte *trans*-Produkt vorherrschend ist. Es kann daher dem hochfeldverschobenen Signal zugeordnet werden, das *cis*-Produkt entsprechend dem tieffeldverschobenen Signal (Tab. I).

Bei der besser löslichen, nahezu isomerenreinen Wolframverbindung **2** konnte auch das ¹H-NMR-Spektrum ausgewertet werden. Für die C₅H₅-Protonen des zu 95% vorliegenden *trans*-Isomeren ist im einfachsten Fall einer ebenen Anordnung des fünfgliedrigen WP₂C₂-Chelatringes wegen der magnetischen Inäquivalenz der koppelnden Phosphoratome ein Spektrum höherer Ordnung (A₅A'₅XX'-Spinsystem) zu erwarten. Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** erscheint im Cp-Bereich ein Triplett bei $\delta = 4,28$ ppm als täuschend einfaches A₅A'₅-Teilspektrum [5], während die Cp-Signale des *cis*-Isomeren nicht mehr aufgelöst werden.



Für einen gefalteten Fünfring ergeben sich vier Möglichkeiten der Substituenten-Anordnung (**I–IV**), wobei **III** und **IV** NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbare Konfigurationsisomere sind. **II** entspräche bei ebenem Ring dem *cis*-, **III/IV** dem



trans-Isomer. Wenn man davon ausgeht, daß **I** als sterisch ungünstigste Anordnung ausgeschlossen werden kann, bleiben zwei Formen (**II** sowie **III/IV**) übrig, die im ³¹P-NMR-Spektrum als Gemisch ohne Berücksichtigung von Kopplungseffekten mindestens drei Signale (P_{eq} in **II** sowie intensitätsgleich P_{eq} und P_{ax} in **III/IV**) ergeben müßten, was mit den von **1** und **2** aufgenommenen Spektren nicht übereinstimmt. Es werden zwei Signale mit einer Verschiebungsdifferenz von 4,0 bzw. 1,1 ppm beobachtet (Tab. I). Die Annahme ebener Chelat-Fünfringe ist somit die wahrscheinlichere.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit nachgereinigtem und getrocknetem Argon sowie unter Verwendung über Na–K-Legierung absolutierter, frisch destillierter Lösungsmittel durchgeführt. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren (Bruker WP 80) erfolgte mit im Vakuum eingeschmolzenen Proben unter Verwendung über K-Spiegel getrockneter deuterierter Lösungsmittel. Die IR-Spektren (Perkin-Elmer) wurden an KBr-Preßlingen erhalten. Die Massenspektren (Varian MAT 311 A, modifiziertes Gerät) wurden nach der EI-Methode (70 eV) aufgenommen. Die angegebenen *m/e*-Werte beziehen sich auf die Isotope ⁹⁸Mo und ¹⁸⁴W.

Die Darstellung der Metallocendichloride erfolgte nach einem modifizierten [6], auf der Literaturvorschrift aufbauenden Verfahren [7]. *n*-Butyllithium wurde von Merck bezogen, *o*-Bromchlorbenzol zur Darstellung des 1,2-Bis(phenylphosphino)benzols [1, 2] von Aldrich.

	5 mmol (HPhP) ₂ C ₆ H ₄ (g), THF (ml)	10 mmol <i>n</i> -BuLi (<i>c</i> = 1.6 mol/l) (ml)	5 mmol Cp ₂ MCl ₂ (g), THF (ml)	Farbe	Ausbeute (g)	Fp. ^a (%) (°C)
1	1,47	50	6,25	1,48 20	rotbraun	1,97 76 >350
2	1,47	50	6,25	1,92 20	ockergelb	1,19 62 >350

^a Ohne Luftausschluß.

Tab. II. Präparative Daten für **1** und **2**.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **1** und **2**

Zur Lösung des *o*-Phenylenbis(phenylphosphans) in THF tropft man bei –40 °C *n*-BuLi in Hexan, kocht 2 h unter Rückfluß, kühlt die orangefarbene Lösung erneut auf –40 °C ab und versetzt sie unter kräftigem Rühren tropfenweise mit dem Metallocendichlorid in THF. Es tritt spontane Reaktion unter Änderung der Farbe ein. Nach 12 h Rühren wird das Reaktionsprodukt vom ausgefallenen LiCl getrennt, das THF abgezogen und die verbleibende Substanz mit Benzol heiß extrahiert. Nach Einengen der Lösung filtriert man den Niederschlag und trocknet ihn im Hochvakuum.

Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-*o*-phenylenbis(phenylphosphan)diato-*P,P'*-molybdän(IV) (**1**)

IR (KBr/ $\bar{\nu}$ in cm⁻¹): 3105 (ν -CH, Cp), 3040 (ν -CH, Ph, C₆H₄), 1575 (ν -CC, Ph), 1478 (ν -PC, ν -CC, Ph, C₆H₄), 1432 (ω -CC, Cp), 1260, 1095, 1025 (δ -CH, Cp), 995, 875, 800 (γ -CH, Cp, C₆H₄), 740 (γ -CH, Ph), 694 (γ -CH, Ph), 675 (γ -CH, C₆H₄).

MS (70 eV/260 °C): *m/e* (rel. Intensität) 520(11) M⁺, 455(14) M⁺-Cp, 413(37) M⁺-PPh, 369(7)

Cp₂MoP₂PhH₂⁺, 305(26) CpMoP₂PhH₃⁺, 228(50) Cp₂Mo⁺, 78(100) C₆H₆⁺.

Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-*o*-phenylenbis(phenylphosphan)diato-*P,P'*-wolfram(IV) (**2**)

IR (KBr/ $\bar{\nu}$ in cm⁻¹): 3100 (ν -CH, Cp), 3050 (ν -CH, Ph, C₆H₄), 1625, 1578 (ν -CC, Ph), 1470 (ν -PC, ν -CC, Ph, C₆H₄), 1436 (ω -CC, Cp), 1256, 1124, 1070, 1012 (δ -CH, Cp), 995, 905, 800 (γ -CH, Cp, C₆H₄), 730 (γ -CH, Ph), 692 (γ -CH, Ph), 675 (γ -CH, C₆H₄).

MS (70 eV/260 °C): *m/e* (rel. Intensität) 606(6) M⁺, 556(2) M⁺-C₄H₂, 529(3) M⁺-Ph, 465(3) M⁺-Cp-C₆H₄, 358(9) CpWPPH⁺, 311(37) CpWP₂, 280(18) CpWP⁺, 77(100) C₆H₅⁺.

¹H-NMR (C₆D₆/δ in ppm) 7,55–6,95 m (14H), 4,28 t (10H).

Frau A. Stöckel danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn M. Dettlaff für die Messung der Kernresonanzspektren und Frau D. Bernhardt für die Erstellung der Elementaranalysen. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt.

- [1] F. G. Mann und M. J. Pragnell, *J. Chem. Soc.* **C** **1966**, 916.
 [2] F. G. Mann und A. J. H. Mercer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1**, 1631 (1972).
 [3] K. Issleib, E. Leissring und M. Riemers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **519**, 75 (1984).

- [4] H. Köpf und V. Richtering, *J. Organomet. Chem.* **346**, 355 (1988).
 [5] Vgl. O. Stelzer, E. Unger und V. Wray, *Chem. Ber.* **110**, 3430 (1977).
 [6] M. Leitner, Dissertation, TU Berlin (1985).
 [7] R. L. Cooper und M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1156.