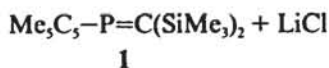
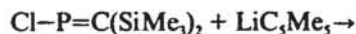


Pentamethylcyclopentadienyl[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan – ein Phosphaalken mit einer reaktiven PC-Einfachbindung **

Dietrich Gudat, Edgar Niecke*, Bernt Krebs und Mechthild Dartmann

Abstract: Synthesis, spectroscopic data, and X-ray structure determination of a novel phosphalkene, $\text{Me}_5\text{C}_5\text{-P=C(SiMe}_3)_2$, **1**, are reported. It is shown by dynamic $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy that **1** exhibits thermal *E/Z*-isomerization of the double bond at ambient temperature. Reactions of **1** involve electrophilic attack of the π -system with hard (H^\oplus) and soft (Ag^\oplus) Lewis-acids, and an unusual cleavage of a PC-single bond on reaction with metal complexes $(\text{MeCN})_3\text{M}(\text{CO})_2$, $\text{M} = \text{Mo, W}$.

Systeme mit (p-p) π -Bindungen des dreiwertigen Phosphors sind sowohl präparativ als auch bindungstheoretisch von aktuellem Interesse^[1]. In letzter Zeit haben insbesondere Reaktionen an P-funktionalisierten Phosphaalkenen unter Erhaltung der Doppelbindung Beachtung gefunden, die Zugang zu einer Reihe neuartiger P-Doppelbindungssysteme eröffnen^[2]. Wir berichten nun über Synthese, Struktur und Reaktivität der neuartigen Titelverbindung **1**, die neben einem ungewöhnlichen dynamischen Verhalten eine überraschend labile PC-Einfachbindung aufweist.



1 ist in guter Ausbeute durch Substitution des Chlor[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans^[3] mit Pentamethylcyclopentadienyllithium in unpolaren Lösungs-

mitteln erhältlich. Zusammensetzung und Konstitution von **1** sind durch korrekte Elementaranalyse, spektroskopische Untersuchungen sowie durch eine vollständige Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Das Vorhandensein einer PC-Doppelbindung wird durch die Tieffeldverschiebung der NMR-Signale der doppelt gebundenen Atome ($\delta^{31}\text{P} = 370.6$; $\delta^{13}\text{C} = 181.8$) sowie durch das Auftreten einer für Bis(trimethylsilyl)methylenphosphane charakteristischen IR-Bande^[4] ($1069\text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{P-C}}$) bestätigt.

Ähnlich wie bei bekannten Pentamethylcyclopentadienylphosphanen mit dreifach koordiniertem Phosphor^[5] führt auch bei **1** eine Folge schneller, entarteter [1,5]-sigmatroper Umlagerungen («circumambulatory rearrangement») zu einer Äquivalenz der ^{13}C - bzw. ^1H -NMR-Signale aller fünf Ring-C-Atome bzw. Methylgruppen. Die vergleichsweise geringe Aktivierungsener-

gie für diese Umlagerung (die NMR-Spektren zeigen keine Veränderung der betreffenden Signale bis -85°C ; Fig. 1) ist charakteristisch für Systeme, in denen eine Wechselwirkung des Cyclopentadienylliganden mit tiefliegenden, unbesetzten π^* -Orbitalen (hier $\pi^*(\text{P=C})$) möglich ist^[6]. Ein bemerkenswertes Charakteristikum sowohl der ^1H - als auch der ^{13}C -NMR-Spektren von **1** ist darüber hinaus, dass im Gegensatz zu bisher beschriebenen Methylenphosphansystemen^[1,7] bei normaler Temperatur keine getrennten Resonanzsignale der nichtäquivalenten Silylgruppen auftreten, sondern nur ein einziges Signal beobachtet werden kann. NMR-Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen (Fig. 1) zeigen, dass die Ursache nicht in einer zufälligen Isochronie der beiden Signale zu sehen ist, sondern dass die bei tiefer Temperatur unterscheidbaren Substituenten durch einen dynamischen Prozess bei Temperaturerhöhung äquivalent werden. Als Mechanismus für diese Äquilibrierung kann eine Rotation um die Doppelbindung angenommen werden^[8], deren Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger zu $14(\pm 2)$ kcal/mol bestimmt werden konnte^[9]. **1** ist somit das erste Phosphor-(p-p) π -Bindungssystem, bei dem sich bereits unter Normalbedingungen eine thermische *E/Z*-Isomerisierung der Doppelbindung nachweisen lässt.

Die spektroskopischen Befunde werden durch die Ergebnisse der Röntgen-Strukturuntersuchung bei -130°C untermauert. Im Kristall liegen isolierte Moleküle vor (Fig. 2), die eine ausgeprägte Fehlordnung bezüglich der durch das Molekül verlaufenden Spiegelebene aufweisen. Die Länge der Doppelbindung (1.665 Å), die Planarität der PCSi_2 -Einheit sowie die Asymmetrie der beiden PCSi -Winkel (P1-C1-Si1 : 108.6° , P1-C1-Si2 : 133.5°) entsprechen für Methylenphosphane typischen Strukturmerkmalen^[10]. Ein signifikanter Unterschied im Vergleich zu bekannten Systemen ist jedoch in der starken Aufweitung des Valenzwinkels am Phosphor, von $110\text{--}115^\circ$ ^[11,2b,10] auf 118.7° in **1**, gegeben. Ein ähnlicher Effekt ist bisher nur von Übergangsmetallsubstituierten Methylenphosphanen bekannt^[11] und impliziert eine Übertragung von Elektronendichte vom

* Korrespondenz: Prof. Dr. E. Niecke, D. Gudat
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, Universitätstrasse, D-4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

Prof. Dr. B. Krebs, M. Dartmann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstrasse 36, D-4400 Münster

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Prof. Dr. P. Jutzi und Prof. Dr. W. Schoeller, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, danken wir für Diskussionsbeiträge und Herrn P. Mester für die Messung der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren.

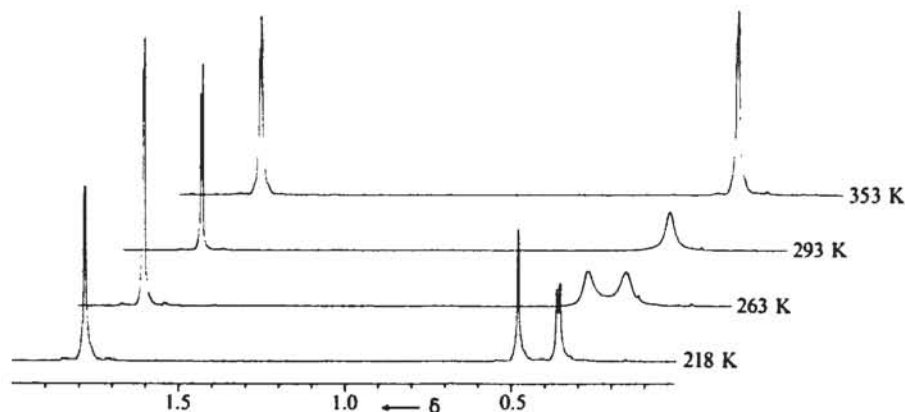


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, C_7D_8) von **1** bei unterschiedlichen Temperaturen.

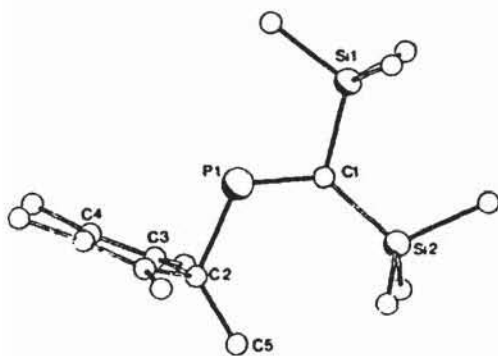


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung von 1 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C1 1.665(3), P1-C2 1.931(4), C1-Si1 1.890(3), C1-Si2 1.881(3); C1-P1-C2 118.7(2), P1-C1-Si1 108.6(2), P1-C1-Si2 133.5(2), P1-C2-C3(C3') 94.8(2), P1-C2-C5 124.3(2).

Liganden auf das π-Bindungssystem. Die Bindungssituation des Cyclopentadienylliganden entspricht im Grundzustand einer η¹-Koordination des P-Atoms mit einer lokalisierten PC-Einfachbindung. Die aussergewöhnliche Verlängerung dieser Bindung (1.931 Å) gegenüber bekannten Werten (1.82–1.85 Å^[10,12]) und die deutliche Torsion der Liganden am sp³-hybridisierten Atom C2 (vgl. Fig. 2), zusammen mit der beobachteten Fehlordnung der Moleküle, können jedoch als eine bereits im Festkörper vorhandene Polarisierung der Molekülstruktur in Richtung auf die in Lösung nachgewiesene dynamische Situation interpretiert werden.

Die durch den grossen Atomabstand nahegelegte Labilität der P-C-Einfachbindung wird eindrucksvoll durch die Umsetzung von 1 mit Tris(acetonitril)tricarbo-

nylmolybdän (2a) bzw. -wolfram (2b) bestätigt. Die Reaktion führt unter Insertion eines M(CO)₃-Fragments in die PC-Bindung in 1 und Verdrängung der labilen Acetonitrilliganden von 2 zur Bildung der Metallomethylenphosphane 3a^[11] bzw. 3b, die spektroskopisch identifiziert werden können^[13]. Diese Verbindungen sind jedoch unter den Reaktionsbedingungen instabil und zerfallen thermisch unter Eliminierung von CO zu den isolierbaren Metalla-phospha-allenen 4a^[11] bzw. 4b. Die Reaktion von 1 mit den Metallkomplexen 2a und 2b eröffnet somit einen neuen Zugang zu Übergangsmetall-Phosphor-(p-p)π-Bindungssystemen, und sie ist das erste Beispiel für die Umwandlung einer PC-Einfachbindung in einem Phosphaalken unter Erhaltung der Doppelbindung.

Gegenüber Elektrophilen zeigt 1 eine ambidente Reaktivität. Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure in CH₂Cl₂ bei -70°C führt unter Protonierung des Methylene-C-Atoms zu dem bereits von Cowley et al. auf anderem Wege^[14] erhaltenen Kation 5. Reaktion von 1 mit einer äquivalenten Menge Silber-trifluormethansulfonat (CH₂Cl₂, -70°C) führt zur Bildung der im dynamischen Gleichgewicht vorliegenden Spezies 6–8, die bei tiefer Temperatur durch ihre ³¹P{¹H}-NMR-Spektren identifiziert werden können^[15] (siehe Fig. 3a). Der Betrag der Ag-P-Kopplungskonstanten (*J*¹⁰⁷Ag³¹P = 793 Hz (6), 592 Hz (8)) spricht für den Angriff der weichen Lewis-Säure Ag⁺ am Phosphoratom.

Die Konstitution von 6 und 8 als Mono- bzw. Bis(methylenphosphan)-Silberkomplex äussert sich neben der charakteristischen Abnahme der Grösse der Kopplungskonstanten^[16] in 8 auch darin, dass 8 als einziges Produkt der Umsetzung von

zwei Äquivalenten 1 mit einem Äquivalent Silber-trifluormethansulfonat nachgewiesen werden kann (siehe Fig. 3b). Temperaturerhöhung bewirkt einen intermolekularen Austausch aller Methylenphosphanliganden in 6–8, wie die Koaleszenz sämtlicher Signalgruppen unter Verlust der Kopplungsaufspaltung erkennen lässt.

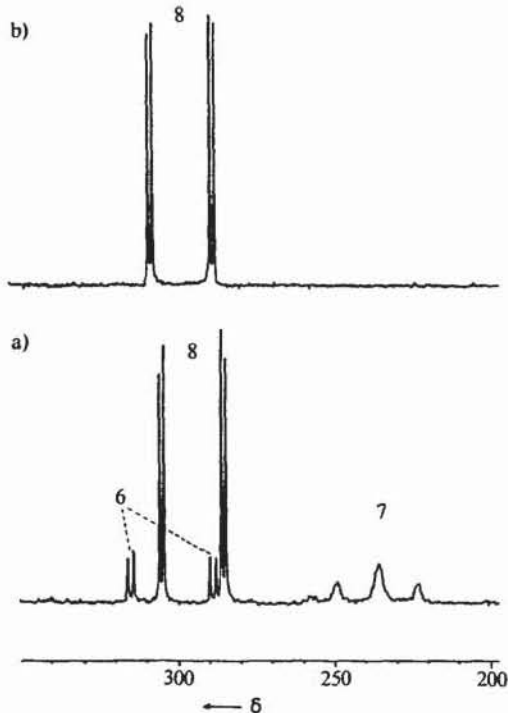
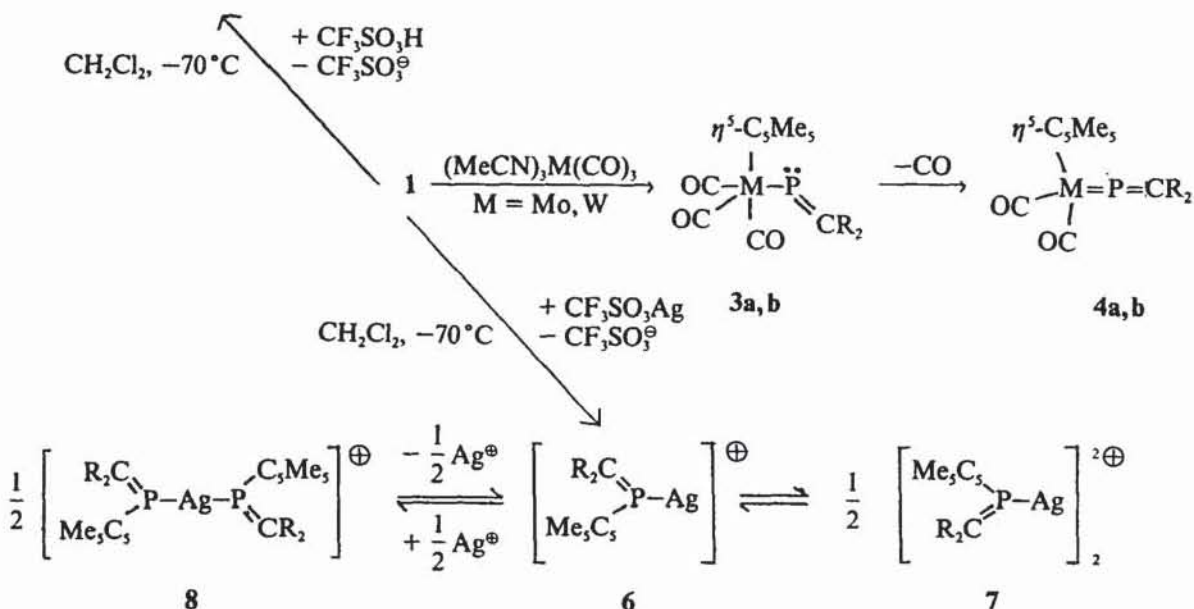
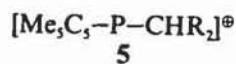


Fig. 3. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (32.2 MHz, CH₂Cl₂, -70°C) der Produkte bei der Umsetzung von Silber-trifluormethansulfonat mit a) einer äquivalenten Menge 1 und b) der doppelten Menge 1.



Experimenteller Teil

Arbeitsvorschriften:

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

1: Zur Lösung von 4.49 g (20 mmol) Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan in 20 mL wasserfreiem Hexan wird langsam unter starkem Rühren und Eiskühlung eine Suspension von 2.84 g (20 mmol) Pentamethylcyclopentadienyllithium in 50 mL Hexan gegeben. Man lässt 12 h nachrühren, filtriert vom ausgefallenen Salz ab und engt das Filtrat auf ca. 15 mL ein. Bei -78°C scheiden sich gelbe Kristalle ab, die abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet werden. Man erhält so 3.51 g spektroskopisch reines **1** (*m.p.* 103–104°C). Nach Einengen der Mutterlauge und erneuter Kristallisation erhält man noch 0.51 g von **1**, die durch Spuren organischer Verbindungen verunreinigt sind. Gesamtausbeute 62%.

4a, b: Zur Lösung von 1.62 g (5 mmol) **1** in 20 mL wasserfreiem Toluol werden 5 mmol Tris(acetonitril)tricarboxymolybdän (1.47 g, **2a**) bzw. -wolfram (1.95 g, **2b**) gegeben und bis zum Ende der Reaktion (Kontrolle durch ^{31}P -NMR; 24 h (**2a**), 72 h (**2b**)) unter Rühren auf 65°C erhitzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Hexan aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert. Nach mehrfacher Umkristallisation aus *n*-Hexan bei -78°C erhält man reines **4a** bzw. **4b** als rote Kristalle. **4a:** *m.p.* 67°C (Zers.), Ausbeute 0.81 g (34%); **4b:** *m.p.* 69°C (Zers.), Ausbeute 0.88 g (31%).

Spektroskopische Daten:

1: $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{PSi}_2$, (ber. C 62.94%, H 10.25%; gef. C 62.79%, H 10.18%). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 28°C): 370.6. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 28°C): 4.1 (d, 9.9 Hz) SiC_3 ; 11.8 (d, 1.6 Hz) CH_3 ; 124.8 (d, 9.0 Hz) C_3Me_2 ; 181.8 (d, 106.2 Hz) $\text{P}=\text{C}$; (C_7D_8 , -30°C): 3.2 (d, 15 Hz) und 5.5 (s) SiC_3 , – ^1H -NMR (300 MHz, C_7D_8 , 20°C):

0.35 (br) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; 1.76 (d, 1.5 Hz) CH_3 ; (C_7D_8 , -70°C): 0.37 (d, 2.6 Hz) und 0.49 (s) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; 1.78 (s) CH_3 . – MS (EI, 70eV): 324 (12%) M^+ , 309 (2%) $M^+ - \text{CH}_3$, 73 (100%) Me_3Si^+ , und weitere Bruchstücke. – IR (Nujol): 1612, 1547 (beide m) $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, 1069 cm^{-1} (st) $\nu_{\text{P}=\text{C}}$. – UV(*n*-Heptan, Quarzküvetten, $d = 0.1$ cm, in Klammern ϵ in $\text{cm}^2 \text{L}^{-1} \text{mol}^{-1}$): 354 (890), 254 (7300) nm.

4a: $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{MoO}_2\text{PSi}_2\text{W}$, (ber. C 45.98%, H 6.70%; gef. C 45.83%, H 6.88%). – Die spektroskopischen Daten sind identisch mit den Literaturangaben^[11].

4b: $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{PSi}_2\text{W}$, (ber. C 40.43%, H 5.89%; gef. C 40.54%, H 5.92%). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 448.0, $J(^{31}\text{P}^{183}\text{W}) = 622$ Hz. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 2.9 (d, 5.0 Hz) SiC_3 ; 11.4 (s) CCH_3 ; 103.7 (d, 1.7 Hz) CCH_3 ; 223.6 (s) CO . – ^1H -NMR (C_6D_6): 0.40 (s) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; 2.00 (d, 1.5 Hz) CCH_3 . – MS (EI, 70eV): 564 (7%) M^+ und weitere Bruchstücke. – IR (verd. Lösung in Hexan): 1957, 1894 cm^{-1} (beide st) ν_{CO} .

Strukturanalyse:

Die Struktur von **1** wurde mit Einkristall-Diffraktometerdaten (Syntex P2₁, MoK_α , Graphitmonochromator) bestimmt. Ergebnisse: Pnma , $a = 17.407(4)$, $b = 11.907(4)$, $c = 9.664(4)$ Å, $V = 2003$ Å³, $Z = 4$, $R = 0.052$, $R_w = 0.058$ für 1819 unabhängige Reflexe ($I > 1.96\sigma(I)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51530, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 20. Juni 1985 [FC 19]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Appel, I. Ruppert, F. Knoll, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [2] a) R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 219, *Angew. Chem. Suppl.* (1982) 542; b) R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1352.
- [3] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2159.
- [4] E. Niecke, D. Gudat, P. Rademacher, noch unveröffentlicht.
- [5] P. Jutz, H. Saleske, *Chem. Ber.* 117 (1984) 222.
- [6] R. F. Childs, M. Zeya, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6418; R. J. Bushby, D. W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 688.
- [7] R. H. Neilson, P. Wisian Neilson, Z.-M. Xie, *Organometallics* 4 (1985) 339; R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, *ibid.* 3 (1984) 1132.
- [8] Theoretische Untersuchungen an Phosphor-(p - π)-Systemen führen zu dem Ergebnis, dass Rotation um die Doppelbindung gegenüber einer P-Inversion der bevorzugte Mechanismus für die *E*:*Z*-Isomerisierung der π -Bindung ist: Vgl. T. K. Ha, M. T. Nguyen, P. Ruelle, *Chem. Phys.* 87 (1984) 23; M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horuchi, T. Higuchi, K. Ito, S. Nagase, *Angew. Chem.* 97 (1985) 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 211.
- [9] Auswertung nach der Eyring-Formel; k -Werte über Bestimmung der Halbwertsbreiten: Vgl. J. Sandström, *Dynamic NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York 1982.
- [10] A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7015.
- [11] E. Niecke, D. Gudat, W. Malisch, U. Hofmockel, A. H. Cowley, A. M. Anf, S. Quashie, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985), im Druck.
- [12] T. A. van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meenwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) C33.
- [13] $\delta^{31}\text{P}$: 588.8 (**3a**) [11], 557.3 (**3b**).
- [14] A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2074.
- [15] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -90°C): **6**: 305.0 ($J^{107}\text{Ag}^{31}\text{P} = 793$ Hz, $J^{109}\text{Ag}^{31}\text{P} = 912$ Hz); **7**: 234.4 ($J^{107,109}\text{Ag}^{31}\text{P} = 418$ Hz); **8**: 296.0 ($J^{107}\text{Ag}^{31}\text{P} = 592$ Hz, $J^{109}\text{Ag}^{31}\text{P} = 683$ Hz).
- [16] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, « ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes» in *NMR Basic Principles and Progress*, Vol 16, Springer-Verlag, Berlin 1979.