Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XXXVIII [1]

Fünf- und sechsgliedrige Oxaphosphamolybdacycloalkane durch reduktive Cycloeliminierung

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXXVIII [1]

Five- and Six-Membered Oxaphosphamolybdacycloalkanes by Reductive Cycloelimination

Ekkehard Lindner* und Andreas Brösamle

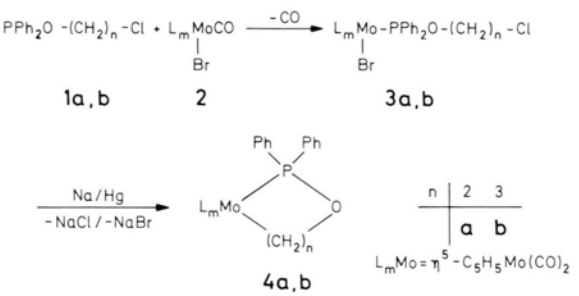
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **39b,** 535–537 (1984);
eingegangen am 11. November 1983

Oxaphosphamolybdacycloalkanes, NMR Spectra, Mass Spectra

The reductive cycloelimination of the complexes $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_n$-Cl (**3a,b**) [n = 2 (**a**), 3 (**b**); $L_mMo = \eta^5$-$C_5H_5Mo(CO)_2$], which can be obtained from the reaction of $PPh_2O-(CH_2)_n-Cl$ (**1a,b**) and $L_m(Br)MoCO$ (**2**) in *n*-hexane/THF, results in the formation of the metallacycles $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)_n}$ (**4a,b**). Compared with $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ the five-membered heterocycle **4a** is thermally more stable.

In den letzten Jahren wurden Element(Va)-stabilisierte Metallacycloalkane mit Metallen der VI. bis VIII. Nebengruppe eingehend untersucht [2]. Dabei fiel auf, daß vor allem solche Heterocyclen, deren Komplexrumpf (Mn–P [3], Mn–P–O [1, 4]) durch zwei Kohlenstoffatome überbrückt ist, thermisch empfindlich sind. Der Grund für ihre Labilität liegt im geringen Energiegehalt der Zersetzungsprodukte und in der Möglichkeit, Olefin ohne Wasserstoffverschiebung und C–C-Bindungsbruch abzuspalten. Bei den O-haltigen Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ [1] führt die Olefineliminierung unter Dimerisierung des verbleibenden Fragments zum sechsgliedrigen Ring $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$ [5]. Um den Einfluß der M-C-σ-Bindung auf diese Zerfallsreaktion und die Methode der reduktiven Cycloeliminierung für den Zugang zu höhergliedrigen sauerstoffhaltigen Metallacyclen zu prüfen, wurden molybdänhaltige Vorstufen wie $L_mMo(Br)PPh_2O(CH_2)_nCl$ (**3a,b**) verwendet, die man durch CO-Substitution in **2** durch die Liganden $PPh_2O(CH_2)_nCl$ (**1a,b**) erhält. Tatsächlich liefert die Einwirkung von Natriumamalgam auf **3a,b** in Ether bei 20 °C die hellgelben, in gesättigten Kohlenwasserstoffen mäßig löslichen fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)_n}$ (**4a,b**). Ihr monomerer Aufbau ergibt sich aus den Felddesorptions-Massenspektren. Bemerkenswert ist die merklich höhere thermische Stabilität des Molybdacyclopentans **4a** im Vergleich zu den entsprechenden Manganverbindungen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$, welche auf die stärkere Mo–C–σ-Bindung zurückzuführen sein dürfte. In Lösung zerfällt lichtempfindliches **4a** erst bei *ca.* 70 °C innerhalb weniger Stunden, wobei Ethen nachgewiesen wird. Aus dem anorganischen Teil des Ringgerüsts entsteht eine karmesinrote, völlig unlösliche, wahrscheinlich polymere Verbindung. Der Zerfall von **4a** unter massenspektroskopischen Bedingungen läßt auf die intermediäre Existenz von Bruchstücken mit der Elementfolge $[Mo-P-O]_n$ (n = 1, 2) schließen. Beim Übergang **4a** → **4b** beobachtet man die schon früher festgestellte geringfügige Verschiebung von $\nu(C{\equiv}O)$ (*n*-Hexan) zu niedrigeren Wellenzahlen mit zunehmender Ringgröße [6]. Infolge des Asymmetriezentrums am Molybdän treten in den ^1H–NMR-Spektren von **4a,b** komplizierte Multipletts auf. Im jeweils typischen Bereich liegen die $^{31}P\{^1H\}$–NMR-Resonanzen (in Toluol) von **4a,b,** wobei sich **4a** durch eine für fünfgliedrige P-haltige Ringe signifikante Tieffeldverschiebung [7] des Signals auszeichnet.



Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen erfolgten in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N_2-gesättigt. Diethylether wurde jeweils frisch über $LiAlH_4$ destilliert. Mitteldruckchromatographie: Duramat-Dosierpumpe der Fa. CFG, Lobar-Fertigsäule Größe B (310/25) LiChroprep Si 60

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Lindner.
0340–5087/84/0400–0535/$ 01.00/0

(40–63 μm) der Fa. Merck, UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Fa. Isco. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – ^{1}H–NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WH 90 (int. Standard TMS). – ^{13}C{^{1}H}- und ^{31}P{^{1}H}–NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 20,115 bzw. 32,391 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O). – GC-Untersuchung: Carlo Erba, Modell Fractovap 2400 mit FID; gepackte Säule 1,8 m, Edelstahl (1/8″) mit Porapak Q (80/100 mesh), Trägergas He (25 ml/min). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104; Molybdänbestimmungen: Atomabsorptionsspektrometer der Fa. Perkin Elmer, Modell 4000.

1. 3-Chlorpropoxy(diphenylphosphan) (**1b**): Die Darstellung von **1b** erfolgt gemäß Lit. [1]. Einwaage 3,3 g (15,0 mmol) PPh_2Cl und 1,51 g (15,0 mmol) NEt_3 in 60 ml Ether sowie 1,41 g (15,0 mmol) $HO(CH_2)_3Cl$. Viskoses, farbloses Öl. Ausbeute 4,1 g (95%). – IR (Film): 1041 cm^{-1}, st (PO). – ^{1}H–NMR ($CDCl_3$): δ = 1,8–2,3 (m, $POCH_2\underline{CH_2}CH_2$); 3,4–3,8 (m, CH_2Cl); 3,98 (dt, $^3J_{HP}$ = 8,3 Hz; $^3J_{HH}$ = 5,91 Hz; $POCH_2CH_2$); 7,3–8,0 [m, $P(C_6H_5)_2$]. – ^{31}P{^{1}H}–NMR ($\overline{CHCl_3}$): δ = 113,7 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 278 (8%, M^+, bez. auf ^{35}Cl); 243 (100, M–Cl); 201 (90, PPh_2O^+), 77 (32, Ph^+).

$C_{15}H_{16}ClOP$ (278,79)
Ber. C 64,64 H 5,79 Cl 12,72,
Gef. C 64,71 H 6,04 Cl 13,41.

Darstellung der Vorstufen **3a,b**

In einer 10:1-Mischung aus *n*-Hexan/THF werden äquimolare Mengen **1a** [1] bzw. **1b** und **2** bei 35 °C 4 h gerührt. Nach Einengen der Reaktionslösung auf die Hälfte des Volumens im Vakuum wird abfiltriert (P3) und das Produkt mit *n*-Hexan gewaschen, bis dieses annähernd farblos abläuft. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man **3a,b** als rotbraune Verbindungen.

2. Bromodicarbonyl[(2-chlorethoxy)diphenylphosphan](η^5-cyclopentadienyl)molybdän (**3a**): Einwaage 1,50 g (4,6 mmol) **2** und 1,23 g (4,6 mmol) **1a** in 120 ml Lösungsmittel. Zers. > 125 °C. Ausbeute 1,7 g (66%). – IR (CCl_4): 1987 sst, 1907 m-st (CO); (KBr): 1035 m (PO); (Polyethylen): 205 cm^{-1}, s (MoBr). – ^{1}H–NMR ($CDCl_3$): δ = 3,5–4,3 (m, $POCH_2CH_2$); 5,38 (s, C_5H_5); 7,3–7,9 [m, $P(C_6H_5)_2$]. – ^{31}P{^{1}H}–NMR ($CHCl_3$): δ = 153,2 (s). – ^{13}C{^{1}H}–NMR ($CDCl_3$): δ = 44,1 (d, $^3J_{PC}$ = 8,0 Hz; POCC); 68,4 (d, $^2J_{PC}$ = 7,4 Hz; POC); 94,3 (s, C_5H_5). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 562 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{79}Br, ^{98}Mo).

$C_{21}H_{19}BrClMoO_3P$ (561,65)
Ber. C 44,91 H 3,41 Mo 17,08,
Gef. C 44,57 H 3,68 Mo 17,46.

3. Bromodicarbonyl[(3-chlorpropoxy)diphenylphosphan](η^5-cyclopentadienyl)molybdän (**3b**): Einwaage 1,0 g (3,1 mmol) **2** und 0,86 g (3,1 mmol) **1b** in 90 ml Lösungsmittel. Schmp. 111 °C (Zers.). Ausbeute 1,3 g (73%). – IR (CCl_4): 1987 sst, 1910 st-sst (CO); (KBr): 1032 s-m (PO); (Polyethylen): 206 cm^{-1}, s (MoBr). – ^{1}H–NMR ($CDCl_3$): δ = 1,8–2,2 (m, $POCH_2\underline{CH_2}CH_2$); 3,5–4,0 (m, $POCH_2CH_2CH_2$); 5,33 (s, C_5H_5); 7,3–7,9 [m, $P(C_6\overline{H_5})_2$]. – ^{31}P{^{1}H}–NMR ($CHCl_3$): δ = 151,1 (s). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 576 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{79}Br, ^{98}Mo).

$C_{22}H_{21}BrClMoO_3P$ (574,67)
Ber. C 45,98 H 3,68 Mo 16,69,
Gef. C 46,32 H 3,86 Mo 17,04.

Darstellung der Heterocyclen **4a,b**

Zu einem 35–40fachen Natriumamalgam-Überschuß in 100 ml Ether werden langsam unter Rühren 1–2 mmol **3a,b** in 50 ml Ether getropft. Nach 2 h läßt man den gebildeten Niederschlag absitzen, filtriert anschließend über Watte/Seesand (D4-Fritte) und entfernt das Solvens im Vakuum. Das Rohprodukt eluiert man zweimal mit je 70 ml *n*-Hexan. Anschließend vereinigt man die Lösungen, filtriert sie wie oben und zieht das Solvens im Vakuum ab. Die weitere Aufarbeitung erfolgt bei **4a** durch Umkristallisation aus *n*-Pentan unterhalb 0 °C und bei **4b** durch Mitteldruck-Säulenchromatographie mit *n*-Hexan/Ether (5:1) als Elutionsmittel.

4. 3,3-Dicarbonyl-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-molybdacyclopentan (**4a**): Einwaage 225 g 0,9-proz. Natriumamalgam und 0,7 g (1,25 mmol) **3a**. Hellgelbe, amorphe Kristalle. Zers. 93–95 °C. Ausbeute 240 mg (43%). – IR (*n*-Hexan): 1955 sst, 1884 st (CO); (KBr): 1022 cm^{-1}, s (PO). – ^{1}H–NMR (C_6D_6): δ = 2,2–2,8 (m, $POCH_2\underline{CH_2}$); 3,3–3,7 (m, $POCH_2CH_2$); 4,9 (s, C_5H_5); 7,2–7,8 [m, $P(C_6H_5)_2$]. – ^{31}P{^{1}H}–NMR (Toluol): δ = 188,3 (s). – ^{13}C{^{1}H}–NMR (C_6D_6): δ = 12,5 (d, $^3J_{PC}$ = 17,1 Hz; POCC); 69,7 (d, $^2J_{PC}$ = 11,4 Hz; POC); 92,3 (s, C_5H_5). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 448 (M^+, bez. auf ^{98}Mo); (70 eV, Stabtemp. 120 °C): *m/e* = 364 (45%, $C_5H_5MoPPh_2O^+$, bez. auf ^{98}Mo); (Stabtemp. 160 °C): *m/e* = 708 (100, $[(OC)_2MoOPPh_2]_2$ – 2H, bez. auf ^{98}Mo).

$C_{21}H_{19}MoO_3P$ (446,29)
Ber. C 56,52 H 4,29 Mo 21,50,
Gef. C 56,35 H 4,07 Mo 21,83.

5. 3,3-Dicarbonyl-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-molybdacyclohexan (**4b**): Einwaage 342,0 g 0,9-proz. Natriumamalgam und 1,08 g (1,86 mmol) **3b**. Hellgelbes Pulver. Zers. > 85 °C. Ausbeute 0,39 g (46%). – IR (*n*-Hexan): 1950 sst, 1877 st (CO); (KBr): 1018 cm^{-1}, s (PO). – ^1H–NMR (C_6D_6): δ = 1,3–2,1 (m, $MoCH_2CH_2$); 3,2–3,6 (m, OCH_2); 4,62 (s, C_5H_5); 6,7–7,8 [m, $P(C_6H_5)_2$]. – $^{31}P\{^1H\}$–NMR (Toluol): δ = 161,0 (s). – MS (Felddesorption, 8 kV): 462 (M^+, bez. auf ^{98}Mo).

$C_{22}H_{21}MoO_3P$ (460,32)
Ber. C 57,40 H 4,60 Mo 20,84,
Gef. C 57,21 H 4,47 Mo 21,17.

6. Nachweis von Ethen aus **4a:** Headspace-GC-Untersuchung nach der Zersetzung von *ca.* 0,01 mmol **4a** (in 5 ml *n*-Heptan, 2 h bei 70 °C); Temperaturen: Säule 50 °C, Injektor 60 °C; Retentionszeit 2,3 min (Vergleich mit authentischer Probe). – ^1H–NMR (C_6D_6, nach der Zersetzung; abgeschmolzenes Probenröhrchen): δ = 5,26 (s) (Lit. [8] (CCl_4): 5,28).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

[1] XXXVII. Mitt.: E. Lindner und A. Brösamle, Chem. Ber., im Erscheinen.
[2] E. Lindner, K. A. Starz, H.-J. Eberle und W. Hiller, Chem. Ber. **116,** 1209 (1983) und die dort cit. Lit.
[3] E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber. **114,** 2465 (1981).
[4] W. Clegg und S. Morton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978,** 1452.
[5] E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. **110,** 3889 (1977); S. Hoehne, E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. **139,** 315 (1977).
[6] E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Chem. Ber. **114,** 413 (1981); E. Lindner, E. U. Küster, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber. **117,** 127 (1984).
[7] P. E. Garrou, Chem. Rev. **81,** 229 (1981).
[8] C. P. J. Meier und W. Simon, Helv. Chim. Acta **49,** 164 (1966).