

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

NIEDERKOORDINIERT E PHOSPHORVERBINDUNGEN, 70¹ 1-METALLA-2,5-DIPHOSPHA PENTA-1,3-DIENE DURCH 1,4-ADDITION VON METALLCARBONYLCYCLOPENTADIENYLHYDRIDEN AN 1,4-DIPHOSPHABUTA-1,3-DIEN

Rolf Appel^a; Nikolaos Siabalis^a

^a Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn, Bonn

To cite this Article Appel, Rolf and Siabalis, Nikolaos(1988) 'NIEDERKOORDINIERT E PHOSPHORVERBINDUNGEN, 70¹ 1-METALLA-2,5-DIPHOSPHA PENTA-1,3-DIENE DURCH 1,4-ADDITION VON METALLCARBONYLCYCLOPENTADIENYLHYDRIDEN AN 1,4-DIPHOSPHABUTA-1,3-DIEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 40: 3, 273 – 274

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072925

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072925>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SHORT COMMUNICATION

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 70¹ 1-Metalla-2,5-diphospha penta-1,3-diene durch 1,4-Addition von Metallocarbonylcyclopentadienylhydriden an 1,4-Diphosphabuta-1,3-dien

ROLF APPEL und NIKOLAOS SIABALIS

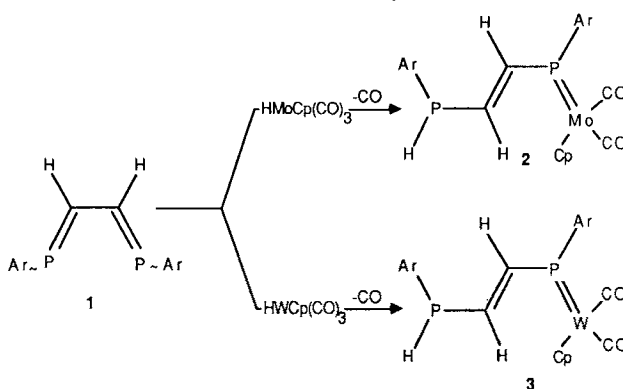
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

(Received 1 June 1988)

Reactions of carbonyl cyclopentadienyl hydrides from molybdenum and tungsten with 1,4-diphosphabuta-1,3-diene yield metalla-diphospha-pentadiene with a metal-phosphorus-double bond.

Metalla-diphosphapentadiene mit einer Metall-Phosphor-Doppelbindung werden durch Umsetzung von Carbonylcyclopentadienylhydriden des Molybdäns und Wolframs mit einem 1,4-Diphosphabuta-1,3-dien erhalten.

Phosphabutadiene zeigen ähnliches Reaktionsverhalten wie die reine Kohlenstoff-Grundverbindung. Beispielhaft seien einige mit Norbornadien ablaufende Diels-Alder-Reaktionen erwähnt.^{2,3} Eine weitere 1,4-Addition an das 1,4-Diphosphabuta-1,3-dien **1** beobachteten wir jetzt bei der Umsetzung von **1** mit Carbonylcyclopentadienylhydriden des Molybdäns und Wolframs.



Ar = Tri-*t*-butylphenyl

Das unter Neubildung der zentralen CC-Doppelbindung zunächst entstandene Primärprodukt verliert spontan CO, dessen Bindungsstelle am Metall durch das freie Elektronenpaar des Phosphors besetzt wird.

Es entstehen tiefblaue 1-Metalla-2,5-diphospha-penta-1,3-diene **2** und **3**, in denen die spektroskopischen Befunde auf das Vorliegen einer Metall-Phosphor-Doppelbindung hinweisen wie sie in der letzten Zeit mehrfach nachgewiesen

wurde^[4-10]. Charakteristisch für diese Verbindungen ist die Tieffeldlage des ³¹P-NMR-Signals und die große ¹J(P—W)-Kopplung. Auch die ¹H-¹³C-NMR-Spektren der Methylenprotonen und Methylenkohlenstoffatome sowie die beiden CO-Absorptionsbanden stehen mit dem Strukturvorschlag im Einklang.

EXPERIMENTELLES

Die Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. ³¹P-NMR: Varian CFT 20 Spektrometer, 85 proz. H₃PO₄ extern. ¹H-NMR: Varian EM 360.-Bruker WH 90 Spektrometer, TMS extern. ¹³C-NMR: Varian FT 80 A-Spektrometer, TMS intern. Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. Alle NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen. Mikroanalyse: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Remagen.

*η*¹-1-Dicarbonyl-1-cyclopentadienyl-2,5-bis[2,4,6 tri(tert. butyl)phenyl]-1-molybdän-2,5-diphosphapenta-1,3-dien (2). 1.4 g (25 mmol) Diphosphabutadien 1 und 0.61 g (25 mmol) Hydrido(tricarbonyl)(cyclopentadienyl)molybdän werden in 15 ml Toluol bei Raumtemperatur 12 h gerührt; das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Silicagel-Pentan/Toluol) und anschließende Umkristallisation aus Toluol/Acetonitril. Ausbeute: 0.83 g (42%); Schmp.: 185–187°C (Zers.). ³¹P-NMR: (34.4 MHz, CDCl₃) δ ppm; AB-System δ_A = 314.5 δ_B = -61.9. ³J_{P-P} = 11.23 Hz.

¹³C-NMR: (90 MHz, CDCl₃, δ ppm); Auswahl: 242.4 (dd, J(P—C) 21.9 und 7.2 Hz, CO); 151.88 (dd, J(P—C) = 11.7 und 3.6 Hz, P—C=C), 142.9 (dd, J(P—C) = 30.1 und 14.5 P—C=C).

¹H-NMR: (90 MHz, CDCl₃, δ ppm); Auswahl: 5.95 (sym. Mult. P—CH=CH—): 5.48. (dd, J_{P-H} = 234.7 und 11.2, J_{H-H} = 2.2 Hz). IR: 1854 (s) 1930 (s) cm⁻¹ (ν_{CO}). C₄₅H₆₆P₂O₂Mo (796.2) Ber.: C 67.82% H 8.22%, Gef.: C 67.63% H 8.36%.

*η*¹-1-Dicarbonyl-1-cyclopentadienyl-2,5-bis[2,4,6-tri(tert. butyl)phenyl]-1-wolfram-2,5-diphospha-1,3-pentadien (3). Darstellung wie vorstehend unter (2) beschrieben. Reaktionsdauer 6 Tage bei 60°C. Ausbeute: 0.77 g (35%); Schmp.: 190–195°C (Zers.). ³¹P-NMR: (32.4 MHz; CDCl₃, δ ppm) AB-System δ_A = 262.1; δ_B = -64.2, ³J(P-P) = 5.01 Hz.

δ_W = 252.4 und 271.9, J(P-W) = 638.68 Hz.

¹³C-NMR: (200 MHz, CDCl₃, δ ppm) Auswahl: 231.2 (sym. Mult. CO) 155.1 (dd, J(P-C) = 22.7 und 3.81 P—C=C), 143.75 (dd, J(P-C) = 29.3 und 9.29 Hz, P—C=C).

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃, δ ppm); Auswahl: 5.15 (sym. Mult. J(P-H) = 231.6 Hz P-H) 6.13 (sym. Mult. P—CH=CH—). IR: 1845(s), 1925(s) cm⁻¹ (ν CO). C₄₅H₆₆P₂O₂W (884.82). Ber.: C 61.08% H 7.51% P 7.0%, Gef.: C 61.3% H 7.51% P 6.99%.

REFERENCES

1. 70. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphorverbindungen. 69. Mitteilung R. Appel und L. Krieger, *J. Organomet. Chem.* eingereicht.
2. J. Kochta, Dissertation Bonn 1987.
3. R. Appel und N. Siabalis, *Angewandte Chem.* eingereicht.
4. E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, H. Göttlein, W. Malisch und R. Boese, *Angew. Chem.* **96**, 705, 1984.
5. A. H. Cowley, N. C. Norman und S. Quashie, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5007, 1984.
6. L. D. Hutchins, E. N. Dressler und R. Paine, *Organometallics* **3**, 399, 1984.
7. D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, H. Hofmockel, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs und M. Dartmann, *J. C. S. Chem. Commun.* 1687, 1985.
8. K. Jörg, W. Malisch, A. Meyer und U. Schubert, *Angew. Chem.* **98**, 103, 1986.
9. W. Malisch, K. Jörg, E. Groß, M. Schmeusser und A. Meyer, *Phosphorus & Sulfur* **26**, 25, 1986.
10. Schuhn, Dissertation Bonn 1987.