

Funktionalisierte cyclopentadienylliganden für den aufbau von tripod-komplexen: synthese und komplexchemie

Björn Antelmann, Gottfried Huttner^{*}, Ute Winterhalter

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen 4 Augustus 1997

Abstract

Starting from the functionalized oxetan $\overline{\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}}(\text{CH}_2\text{Br})(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3)$, **1**, the synthesis of hydroxy functionalized tripod ligands of the type $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{PR}_2)$, **3a–c** ($\text{R} = \text{Ph}, m\text{-Xylyl}, \text{DBP}$), is achieved in two steps. Instead of PR_2 a thiobenzyl donor group is fixed to the neopentane backbone and the ligand $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{SBz})$, **8**, is obtained. The capability for further functionalisation of the hydroxy function in **3** is demonstrated with the formation of the acetyl derivative $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, **5**. The deprotonated chelating ligands of the type **3** and **5** react with $(\text{PPh}_3)_2\text{FeCl}_2$ to the iron complexes $\text{ROCH}_2\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{FeCl}$, **9a,b** ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3\text{CO}$).

Zusammenfassung

Ausgehend vom zweifach funktionalisierten Oxetan $\overline{\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}}(\text{CH}_2\text{Br})(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3)$, **1**, gelingt in zwei Stufen die Synthese von Hydroxy-funktionalisierten Tripod-Liganden vom Typ $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{PR}_2)$, **3a–c** ($\text{R} = \text{Ph}, m\text{-Xylyl}, \text{DBP}$), die neben einer Cyclopentadienyleinheit zwei Phosphin-Donorfunktionen enthalten. Statt PR_2 kann auf gleichem Wege eine Thiobenzyl-Donorgruppe am Neopentangerüst fixiert und der Ligand $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{SBz})$, **8**, erhalten werden. Die Fähigkeit zur weiteren Funktionalisierung der Hydroxy-Funktion in **3** wird durch die Bildung des Acetyl-Derivats $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, **5**, nachgewiesen. Die deprotonierten Chelatliganden vom Typ **3** und **5** reagieren mit $(\text{PPh}_3)_2\text{FeCl}_2$ zu den Eisenkomplexen $\text{ROCH}_2\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{FeCl}$, **9a,b** ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3\text{CO}$). © 1998 Elsevier Science S.A.

Keywords: Tripodal ligands; Functionalised cyclopentadienyl; Iron complexes

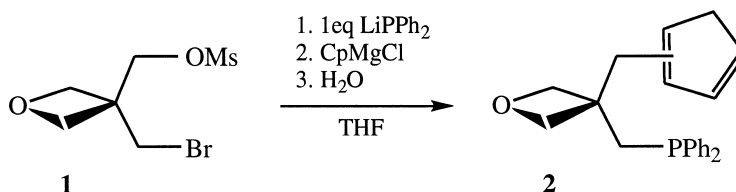
1. Einleitung

Als tripodale Liganden, die neben einer Cyclopentadienyl-Donorfunktion zwei Phosphin-Donorfunktionen in einem zur Chelatisierung geeigneten Gerüst enthalten, waren Moleküle vom Typ $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)^-$ beschrieben worden [1]. Das Neopentangerüst, an das die Donorfunktionen in diesen tripodalen Einheiten fixiert sind, erlaubt den Aufbau von Templaten des Typs $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)(\text{CH}_2-\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{M}$ [1,2]. Die Rigidität der so aufgebauten Chelatkäfige macht

diese Template als einen Spezialfall der CpML_2 -Bausteine in verschiedener Hinsicht interessant.

Unter der Hypothese der Anwendungen solcher chelatisierten CpML_2 -Template erscheint eine Funktionalisierung des Neopentangerüsts interessant, bei der die 'Rückseite' der Liganden eine Verknüpfungsstelle trägt, über die die Fixierung auf Oberflächen oder auch Solubilisierung möglich würde. Aus der Untersuchung zur Darstellung von Tripod-Liganden $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)(\text{CH}_2\text{PR}''_2)$ mit drei verschiedenen Phosphin-Donorgruppen [3] ist bekannt, daß die Einführung einer CH_2OH -Gruppe auf der 'Rückseite' des Liganden über die nukleophile Spaltung entsprechender Oxetanvorstufen gelingt. Es wurde daher versucht, diese Strategie für die Synthese von Tripod-Verbindungen $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)$

^{*} Corresponding author.



Schema 1.

(CH₂C₅H₅) nutzbar zu machen. Wir berichten hier über Synthese, Reaktionsverhalten und Komplexchemie solcher Liganden.

2. Synthese der liganden

Das Oxetan **1** ist aus käuflichen Vorstufen in wenigen Schritten mit guten Ausbeuten zugänglich [3,4] (Schema 1).

Wenn auch die Differenzierung der beiden nukleofugen Abgangsgruppen in **1** nicht so groß ist, daß die Reihenfolge ihrer Substitution durch ein Nukleophil streng festgelegt wäre, so erlaubt die Verbindung **1** doch die Einführung von zwei verschiedenen Nukleophilen in vergleichsweise guten Ausbeuten [3]. Dementsprechend reagiert **1** mit einem Äquivalent LiPPh₂ in THF bei –5°C zu einem Gemisch, in dem je Molekül nur eine der beiden Abgangsgruppen von **1** durch PPh₂ substituiert ist. Dieses Gemisch reagiert mit 1.5 Äquivalenten CpMgCl in THF bei 20°C zum Cyclopentadienyl-Derivat **2**, das nach Chromatographie in Ausbeuten von 60% als analysenreines, farbloses Öl anfällt. **2** ist außer durch Elementaranalyse durch sein Massenspektrum und seine NMR-Spektren (Tabelle 1) zuverlässig charakterisiert. Wie bei substituierten Cyclopentadienen üblich [5,6], beobachtet man das Vorliegen von Isomeren, die sich durch die Stellung der Doppelbindung im Cyclopentadien-Ring unterscheiden. Von den insgesamt drei möglichen Iso-

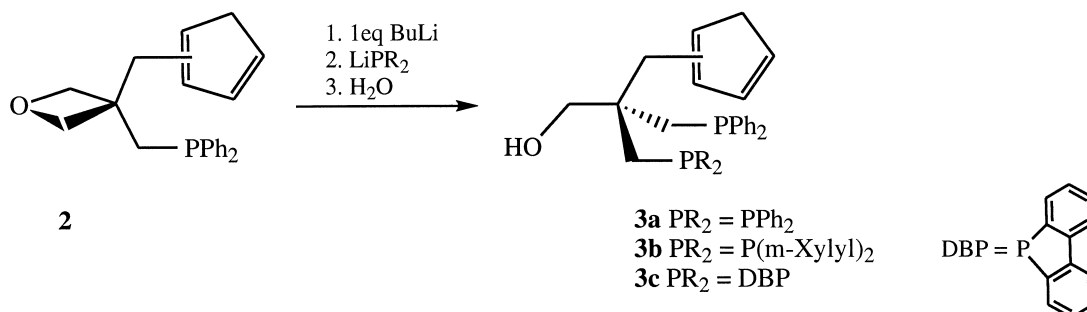
meren werden nur die beiden unsymmetrischen Isomere beobachtet (Tabelle 1).

Die Oxetane **2** sind der Ringöffnung durch Phosphid-Nukleophile zugänglich (Schema 2).

Der Cyclopentadien-Rest wird dabei zunächst mit *n*-BuLi in das entsprechende Cyclopentadienid überführt. Diese Reaktionsführung vermeidet Komplikationen die auftreten können, wenn bei der hydrolytischen Aufarbeitung des nach der Ringöffnung mit LiPR₂ entstehenden Reaktionsgemischs HPR₂ zugegen ist [1]. Die nukleophile Spaltung des Oxetanrings gelingt mit verschiedenen Arylphosphiden in guten Ausbeuten. Nach chromatographischer Reinigung erhält man die Verbindungen **3** in Form von analysenreinen, farblosen Ölen, die durch ihre Massenspektren (Sektion 5), ebenso wie durch ihre NMR-Spektren (Tabelle 1) zweifelsfrei charakterisiert sind (Schema 3).

Schaltet man bei der Reaktion, die von **2a** zu **3a** führt, anstelle der Hydrolyse den Schritt einer Acetylierung ein, so erhält man nach hydrolytischer Aufarbeitung direkt das Acylderivat **4**, das sich durch Elementaranalyse, Massenspektrum und NMR-Spektren (Tabelle 1) eindeutig charakterisieren läßt. Mit der Umwandlung von **2** in **4** ist gezeigt, daß auf diese Weise eine Funktionalisierung auf der 'Rückseite' der potentiellen Liganden möglich ist [7,8].

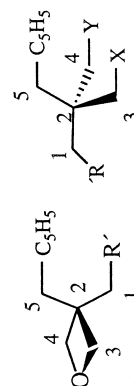
Die Umwandlung von **2** in **3** zeigt zudem, daß sich zusätzlich zum Cyclopentadienyl-Rest zwei verschiedene Phosphindonorfunktionen in das Neopentylgerüst der Liganden einführen lassen. In einer früheren

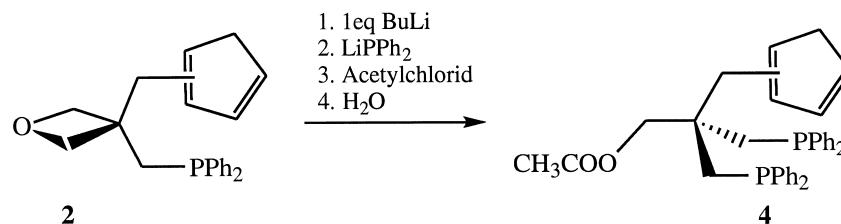


Schema 2.

Tabelle 1
NMR-Spektroskopische Daten Der Verbindungen 2–10 und 12^a

Nr. X, Y, 1 ^h NMR, Nr. X, Y, 13 ^c NMR	1 ^b CH ₂ R' [2H]	2 ^b C _q	3 ^b CH _{2a,b} [2H]	4 ^b CH _{2a,b} [2H]	5 ^b CH _{2a,b} [2H]	C ₅ H _{8d5R} -CH = [3H]	X [³¹ P NMR]	Y [³¹ P NMR]
2 O (oxetan) R': PPh ₂	2.58, 2.60 (2d) ² J _{HP} = 2.9 Hz 35.7, 36.2 (2d) ¹ J _{CP} = 15.4 u. 16.4 Hz 3.49 (bs)	– 42.3, 42.6	4.39 (d); 4.49 (m) ² J _{HH} = 6 Hz 81.7, 82.1 (2d) ³ J _{CP} = 10.8 Hz u. 11.2 Hz	2.70, 2.95 (2m) 37.3, 38.3 (2d) ³ J _{CP} = 10.4 Hz u. 9.5 Hz	3.02 (bs) 41.1, 44.1	6.02–6.44 (m) 128.2–144.1	R': 7.31–7.52 (m) [–25.8]	– –
3a , PPh ₂ , PPh ₂ R': OH	68.8 (t) ³ J _{CP} = 5.5 Hz 3.46	37.0 (m)	2.35 (d); 2.44 (d) ² J _{HH} = 14.4 Hz 36.5 (m)	2.80, 2.82 43.4 (m)	2.91, 2.95 41.2, 45.9	6.09–6.47 (m) 6.09–6.50 (m)	7.33–7.49 (m, 20H) [–28.4, –28.5] 128.2–144.7 (m)	– –
3b , PPh ₂ , P(m-Xyl) ₂ R': OH	68.8 (t) ³ J _{CP} = 5.6 Hz	37.0 (m)	2.29–2.38 (m, 16H, Xyl-CH ₃) 36.4 (m)	2.79, 2.81 43.4 (m)	2.92, 2.94 41.1, 45.9	6.09–6.50 (m)	6.93–7.50 (m, 16H) [–28.4, –28.6 (2d) –29.1 (bs)] ⁴ J _{PP} = 3.2 Hz 128.2–144.7 (m)	21.1
3c PPh ₂ , DBP R': OH	3.64, 3.67 ³ J _{CP} = 5 Hz 3.90 68.8 (t) R: 1.60, 1.61 69.6 (t) ³ J _{CP} = 5 Hz R: 20.1 (s) 170.0 (s) 1.28, 1.29	– 37.8 (m)	2.57 (dd); 2.69 (m) ² J _{HH} = 15.6 Hz ² J _{HP} = 3.8 36.9 (m)	2.11, 2.12 (2d) ² J _{HP} = 5.2 Hz 38.3 (m)	2.88–2.97 (m, 4H) 42.7 (m)	6.12–6.48 (m)	7.28–7.95 (m, 18H) [–28.1, –28.2 (2d) 25.1 (pt)] ⁴ J _{PP} = 8.8 Hz 116.2–144.3 (m)	– –
4 , PPh ₂ , PPh ₂ R': OCOCH ₃	68.8 (t) ³ J _{CP} = 5 Hz 3.90 R: 1.60, 1.61 69.6 (t) ³ J _{CP} = 5 Hz R: 20.1 (s) 170.0 (s) 1.28, 1.29	– 37.2 (m)	2.46 (m) 36.5 (m)	41.3 (m)	2.87–2.94 (m) 41.2, 45.8	6.07–6.40 (m)	7.30–7.47 (m) [–28.8]	– –
6 S (Thietan) R': H	26.9 2.78, 2.79	– 44.0, 44.1	2.78, 2.80 (2d); 3.16, 3.17 (2d) ² J _{HH} = 8.9 Hz	2.63, 2.66 (2d) ⁴ J _{HH} = 1 Hz ³ J _{HH} = 1.4 u. 1.1 Hz	2.89, 2.95 (2d) 41.1, 44.5	6.07–6.39 (m)	– –	– –
7 O (oxetan) R': SCH ₂ C ₆ H ₅	35.3, 35.5 3.48 (bs)	42.9	36.7, 36.8 4.37 (m); 4.49 (d) ² J _{HH} = 6 Hz 80.5; 80.6	42.0, 43.1 2.84–2.93 (m)	41.1, 44.5 41.2, 44.0	129.2–144.5 6.03–6.40 (m)	R': 3.72 (2H) 7.24–7.36 (m, 5H) 36.3	– – –
8 PPh ₂ , SCH ₂ C ₆ H _{8d5} R': OH	67.4 (m)	34.6–36.4 (m)	2.30 (m)	2.51–2.64 (m) 38.5 (m)	2.87, 2.91 41.2, 46.3	6.06–6.44 (m)	128.2–144.1 [–28.0, –28.05]	3.65 37.5

^a Lösungsmittel CDCl₃.^b Bezeichnung m. Neopentangerüst:



Schema 3.

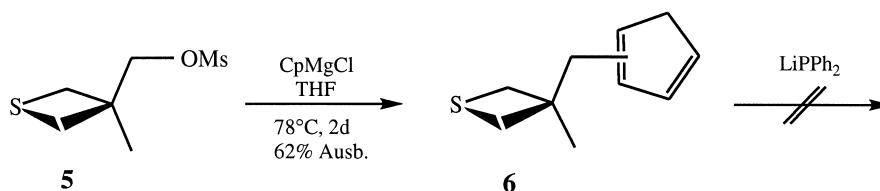
Arbeit [1] war analysiert worden, daß neben Diarylphosphanylfunktionen auch Dialkylphosphanylgruppen eingebaut werden können. Mit dem Ziel, eine möglichst breite Palette möglichst verschiedener Donorfunktionalitäten einzubauen, wurde nun versucht Schwefeldonoren neben einer Phosphinfunktion und einem Cyclopentadienylrest an das Neopentansystem zu fixieren.

Für die Einführung von Schwefelfunktionen in das Neopentangerüst haben sich zwei Wege als gangbar erwiesen: Die nukleophile Spaltung des Thietanrings von $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OMs})$ [9,10] oder die nukleophile Substitution von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{X})$ durch Thiolat-Nukleophile [10]. Es wurde versucht, diese Wege auf den Fall zu übertragen, bei dem eine der Neopentan-ständigen Donorfunktionen eine Cyclopentadienyleinheit ist. Die Synthese des funktionalisierten Thietans **5** ist bereits beschrieben [9,10]. Die Substitution der Mesylatgruppe von **5** durch den Cyclopentadienid-Rest gelingt mit CpMgCl als Nukleophil. Chromatographische Aufarbeitung liefert **6** als schwach gelbes Öl in Ausbeuten von 66%. Die NMR-Spektren von **6** zeigen keine Besonderheiten (Tabelle 1). Versuche, **6** durch Umsetzungen mit Alkaliphosphiden (LiPPh_2 , KPPH_2) am Thietanring nukleophil zu öffnen [9,10], blieben erfolglos (Schema 4).

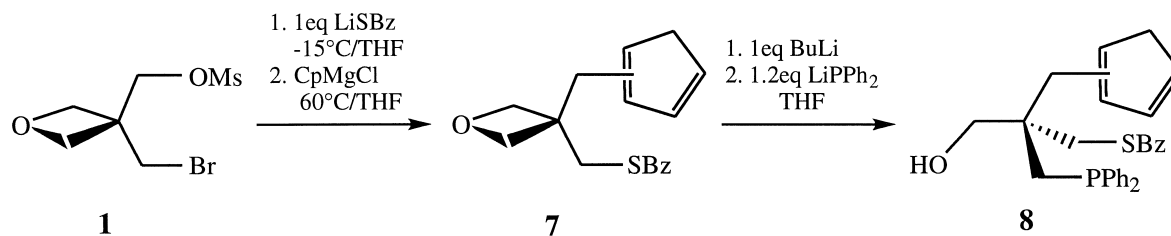
Als alternative Strategie wurde versucht, die Schwefelfunktion durch Substitution Neopentan-ständiger Mesylatgruppen einzuführen. Mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{OMs})$ ebenso wie mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{Br})(\text{CH}_2\text{OMs})$ die Schwefelfunktion über die Substitution mit Benzylthiolat einzuführen, scheiterte jedoch. Weder durch $n\text{-BuLi}$ eingeleitete Deprotonierung des Cyclopentadien-Bau-

steins und anschließende Umsetzung mit einem Äquivalent $\text{LiSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, noch bei der Verwendung eines Überschusses $\text{LiSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ bilden sich Produkte, aus denen das erwartete Substitutionsderivat isoliert werden konnte. Dünnschichtchromatographie und NMR-Spektren zeigen, daß jeweils eine Vielzahl von Verbindungen gebildet wird, so daß die mangelnde Selektivität die Verwendung dieser Verfahrensweise als präparativ gangbaren Weg verbietet. Eine Lösung des Problems konnte schließlich in folgender Vorgehensweise gefunden werden: Aus dem substituierten Oxetan **1** wird in einer Eintopfreaktion, die der Umwandlung von **1** in **2** entspricht, durch Zugabe von einem Äquivalent $\text{LiSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ bei -15°C und nachfolgender Umsetzung mit CpMgCl bei 20°C **7** erhalten (Schema 5).

Das Rohprodukt **7** enthält auch nach chromatographischer Reinigung noch Beimengungen anderer nicht identifizierter Verbindungen. Es wird in dieser verunreinigten Form unmittelbar für die Darstellung von **8** verwendet. **7** wird hierzu mit einem Äquivalent $n\text{-BuLi}$ deprotoniert und anschließend mit LiPPh_2 umgesetzt. Nach Hydrolyse und Chromatographie erhält man **8** in Ausbeuten von 24% bezogen auf **1**. Der Erfolg dieser Reaktionsführung und der Mißerfolg der anderen Umsetzungen mit $\text{LiSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (s.v.), läßt darauf schließen, daß die Substitution durch die Benzylthiolatgruppe nur dann möglich ist, wenn noch keine Cyclopentadien-Einheit im System gebunden ist. Immerhin ist mit der Synthese von **8** ein Weg aufgezeigt, der in einem Tripod-Liganden mit Neopentangerüst die Einführung von Cyclopentadienyl-, Phosphor- und Schwefeldonorfunktionen nebeneinander zuläßt. Die



Schema 4.



Schema 5.

leicht erfolgende Abspaltung der Schwefel-ständigen Benzylgruppe [10] sollte auch Liganden mit Thioleinheit zugänglich machen können.

3. Komplexbildung

Alle hier neu dargestellten Liganden enthalten auf ihrer 'Rückseite' eine Oxymethyl-Gruppierung. Es ist daher wichtig zu zeigen, daß trotz der damit vorhandenen vier potentiellen Donorfunktionen nur die drei 'weichen' Donorfunktionen mit einem Übergangsmetall in Koordination treten. Dieser Teil der Untersuchung wurde mit dem Ziel durchgeführt, Verbindungen vom Typ CpFeL_2Cl zugänglich zu machen, deren Existenz für nicht am Rückgrat funktionalisierte Tripod-Liganden des Grundtyps **3** bereits nachgewiesen worden war [2].

Setzt man **3a** nach Deprotonierung mit *n*-BuLi mit FeCl_2 in THF um, beobachtet man die Bildung charakteristisch blauer Lösungen, aus denen sich das Produkt nur schwer isolieren läßt. Wesentlich glatter verläuft die Reaktion bei sonst gleichen Bedingungen mit $(\text{PPh}_3)_2\text{FeCl}_2$ als Eisenquelle (Schema 6).

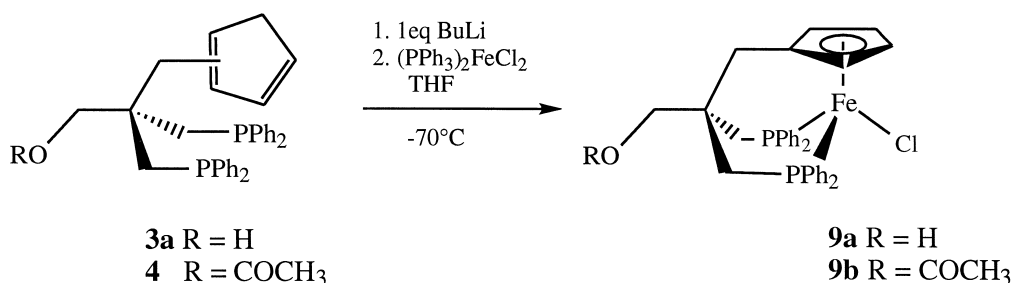
Das im Rohprodukt enthaltene PPh_3 läßt sich mit einer Petrolether/ Et_2O -Mischung weitgehend auswaschen. Das so vorbehandelte, blaue Rohprodukt ist nach Filtration einer $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung über Kieselgel analysenrein. Die NMR-Spektren der Verbindung **9a** sind wie bei der Stammverbindung (CH_3 anstelle von CH_2OH [2]) bei 20°C schlecht aufgelöst.

Die Signale im ^1H NMR-Spektrum sind breit, die ^{31}P NMR-Signale werden erst bei -40°C deutlich. Dennoch sind die Intensität und die Lage der einzelnen Signalgruppen (Sektion 5) ein eindeutiger Nachweis für die Konstitution des Komplexes **9a**.

Auch die Acetoxymethylen-Funktion am Rückgrat von **4** stört die Komplexbildung nicht. Unter den gleichen Bedingungen, unter denen **3a** zu **9a** reagiert, setzt sich **4** zu Derivat **9b** um. Die Identifizierung von **9b** erfolgt durch Elementaranalyse, Massenspektroskopie und NMR-Spektren (Sektion 5).

4. Schlußfolgerung

Die hier beschriebenen Methoden erlauben den Aufbau von Tripod-Liganden mit der Zusammensetzung $\text{R}''\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{X})$ ($\text{X} = \text{PR}'_2$, SR , $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{CH}_3\text{CO}$), die neben einer anionisierbaren Cyclopentadien-Ligandfunktion zwei verschiedene Donorfunktionen an einem Neopentangerüst fixiert enthalten. Die neuen Chelatliganden bilden Komplexe vom Typ CpML_2X , wobei für $\text{MX} = \text{FeCl}$ die Sauerstofffunktion an der 'Rückseite' der Liganden nicht stört. Die Möglichkeit der Veresterung einer an der Ligandrückseite bestehenden Hydroxyl-Funktion bietet die Aussicht, diese Tripod-Liganden mit verschiedenen Hilfsgruppen für die Verankerung auf Festkörperoberflächen oder für die Solubilisierung zu nutzen.



Schema 6.

5. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter getrocknetem Argon in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten wasserfreien Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt (THF, Diethylether: Na-Metall; CH_2Cl_2 , Petrolether 40/60 (PE): CaH_2). Es wurde ausschließlich mit entgastem Wasser gearbeitet, das durch mehrmaliges Evakuieren und Begasen mit Inertgas vorbereitet wurde. Triethylamin wurde mit KOH getrocknet, destilliert und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Blitzchromatographie an trocken gepackten Säulen nach Still [11].

Die folgenden Chemikalien wurden gemäß Literatur hergestellt: 3-Methansulfonoxymethyl-3-methyl-3-thietan (5) [10], Diphenylphosphan [12], 5-*H*-Dibenzophosphol [13,14], Di-*m*-xylylphosphan [12], Cyclopentadienylmagnesiumchlorid [13,14], $(\text{PPh}_3)_2\text{FeCl}_2$ [15]. NMR: Bruker AC-200 (298 K) (^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel CDCl_3 ($\delta = 7.27$ für ^1H , 77.0 für ^{13}C) und CD_2Cl_2 ($\delta = 5.32$ für ^1H , 77.0 für ^{13}C) relativ zu TMS extern. ^{31}P : 81 MHz, Standard H_3PO_4 (85%) extern. Die ^{13}C - und ^{31}P NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt aufgenommen. Abkürzungen: bs (breites Signal), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), t (Triplett), pt (Pseudotriplett), m (Multiplett), Singulets sind nicht gesondert ausgezeichnet. Wenn nicht anders angegeben, erfolgten alle Messungen in CDCl_3 als Lösungsmittel. Ms: Finnigan MAT 8230 mit Datensystem SS 300, EI (70 eV), FAB (Matrix: 4-Nitrobenzylalkohol, Triethanolamin); die m/z -Werte beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

5.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Lithiumdiarylphosphiden und Lithiumdibenzophospholid

Zu einer etwa 0.3 M Lösung des Diarylphosphans bzw. 5-*H*-Dibenzophosphols in THF wird bei 0°C in etwa 5 min ein Äquivalent *n*-BuLi-Lösung in Hexan (ca. 2.3 M) getropft. Anschließend läßt man die Lösung noch mindestens eine halbe Stunde nachrühren. Die so hergestellten roten Lösungen wurden unmittelbar zu Synthese eingesetzt.

5.2. 3-(Cyclopentadienylmethyl)-3-(diphenylphosphanomethyl)-oxetan (2)

In einem 250 ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.6 g (10 mmol) **1** in 50 ml THF gelöst und die Lösung auf –5°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird über einen Kapillarschlauch ein Äquivalent einer Diphenylphosphidlösung während zwei Stunden zur Oxetanlösung

zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt.

Während dieser Zeit werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Septum und Inertgasanschluß 5.2 g (17 mmol) $\text{CpMgCl} \times 2 \text{ THF}$ in 50 ml THF gelöst und auf 60°C erwärmt. Wiederum wird über einen Kapillarschlauch die Lösung des Oxetans während 45 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung noch drei Stunden gekocht.

Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von 100 ml 10%-Ammoniumchloridlösung. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase noch zweimal mit jeweils 30 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen anschließend mit Kochsalzlösung bis zur pH-Neutralität gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene zähe,

farblose Rückstand in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Blitzchromatographie an einer Kieselgelsäule (25 × 4 cm; Eluens: PE/THF im Verhältnis 9: 1; $R_F = 0.38$) ergeben nach Einengen der Produktfraktion im Ölpumpenvakuum 2 g (60%) **2** in Form eines farblosen Öls.

MS (EI); m/z (%) [Frag.]: 334 (98%) [M^+]; 303 (75%) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O} - \text{H}$]; 183 (100%) [$\text{PPh}_2^+ - 2\text{H}$]. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{OP}$ (333.390): ber. C 79.04, H 6.89, O 4.79, P 9.28; gef. C 74.27, H 6.88.

5.3. 2,2-Bis(diphenylphosphanomethyl)-3-cyclopentadienyl-1-propanol (3a)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Septum und Inertgasanschluß werden 2 g (6 mmol) **2** in 50 ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspitzen von 2.5 ml (6 mmol) *n*-BuLi-Lösung deprotoniert. Es wird eine halbe Stunde nachgerührt. Über einen Kapillarschlauch werden 1.2 Äquivalente einer Diphenylphosphidlösung bei Raumtemperatur innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend drei Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei die rote Färbung langsam einer orangenen Färbung weicht.

Die Reaktionsmischung wird im Ölpumpenvakuum eingengt und der Rückstand mit 50 ml Diethylether aufgenommen. Zur Hydrolyse gibt man 20 ml Wasser zu und rührt 10 min. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Kochsalzlösung zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das verbleibendefarblose Öl wird in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Es folgt Blitzchromatographie an Kieselgel (25 × 4 cm; Eluens: PE/Diethylether im Verhältnis 8.5: 1.5; $R_F = 0.26$). Man erhält 1.3 g (42%) **3a** als farbloses, zähes Öl.

MS (EI); m/z (%) [Frag.]: 520 (60%) [M^+]; 443 (100%) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$]; 335 (75%) [$\text{M}^+ - \text{PPh}_2$]; 185 (30%)

[PPh₂⁺]; 183 (65%) [PPh₂⁺–2H]. C₃₄H₃₄OP₂ (520.591): ber. C 78.46, H 6.54, O 3.08, P 11.92; gef. C 76.17, H 6.73.

5.4. 3-Cyclopentadienyl-2-(di-*m*-xylylphosphanomethyl)-2-(diphenylphosphanomethyl)-Sb1-propanol (**3b**)

Die Darstellung erfolgt analog der von **3a**. Der Ansatz, 1.4 g (4.2 mmol) **2**, deprotoniert mit 1.8 ml (4.2 mmol) *n*-BuLi-Lösung und 1.2 Äquivalenten Lithiumdi-*m*-xylylphosphid-Lösung liefert das Rohprodukt von **3b**. Das verbleibende farblose Öl wird in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Es folgt Blitzchromatographie an Kieselgel (20 × 4 cm; Eluens: PE/Diethylether im Verhältnis 8.75: 1.25; R_F = 0.31). Man erhält 1.15 g (47%) **3a** als ein farbloses, zähes Öl.

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 576 (83%) [M⁺]; 499 (100%) [M⁺–C₆H₅]; 471 (75%) [M⁺–C₆H₅–CH₂O]; 391 (90%) [M⁺–PPh₂]; 241 (65%) [P(*m*-Xyl)₂⁺]; 185 (20%) [PPh₂⁺]. C₃₈H₄₂OP₂ (576.689): ber. C 79.17, H 7.29, O 2.78, P 10.76; gef. C 78.34, H 7.55.

5.5. 3-Cyclopentadienyl-2-(5-dibenzophospholylmethyl)-2-(diphenylphosphanomethyl)-1-propanol (**3c**)

Die Darstellung erfolgt analog der von **3a**. Der Ansatz, 1.6 g (4.8 mmol) **2**, deprotoniert mit 2 ml (4.8 mmol) *n*-BuLi-Lösung und 1.2 Äquivalenten Lithiumdibenzophospholid-Lösung liefert das Rohprodukt von **3c**. Das verbleibende farblose Öl wird in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Es folgt Blitzchromatographie an Kieselgel (23 × 4 cm; Eluens: PE/Diethylether im Verhältnis 8.5: 1.5, R_F = 0.27). Man erhält 1.36 g (55%) **3c** in Form eines farblosen, zähen Öls.

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 518 (40%) [M⁺]; 439 (20%) [M⁺–C₆H₅]; 335 (60%) [M⁺–DBP]; 183 (100%) [DBP⁺]. C₃₄H₃₂OP₂ (518.575): ber. C 78.75, H 6.22, O 3.09, P 11.95; gef. C 77.08, H 6.56.

5.6. Essigsäure-2,2-bis(diphenylphosphanomethyl)-3-cyclopentadienyl-1-propylester (**4**)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Septum und Inertgasanschluß werden 4.26 g (12.5 mmol) **2**, in 50 ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 5.2 ml (12.5 mmol) *n*-BuLi-Lösung deprotoniert. Es wird eine halbe Stunde nachgerührt. Über einen Kapillarschlauch werden 1.2 Äquivalente einer Diphenylphosphid-Lösung bei Raumtemperatur innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in 50 ml Toluol aufgenommen und zu dieser orange-roten Lösung bei Raumtemperatur 1.6 ml (22.8 mmol) Acetylchlorid langsam zugespritzt, wobei ein farbloser Niederschlag

die Esterbildung anzeigt. Die Lösung erwärmt sich dabei und verfärbt sich rot.

Hydrolyse erfolgt durch Zugabe von 100 ml entgastem Wasser mit 1 ml Pyridin. Es wird 10 min nachgerührt und die organische Phase nach Phasentrennung abgetrennt. Nach zweimaligem Extrahieren der wäßrigen Phase mit 50 ml Toluol werden die vereinigten Toluolphasen mit Kochsalzlösung zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird weitgehend vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene zähe Öl in Methylenchlorid aufgenommen. Aufziehen auf Kieselgur und Blitzchromatographie an Kieselgel (25 × 4 cm; Eluens: PE/Diethylether im Verhältnis 8.5: 1.5; R_F = 0.26) ergeben 2.4 g (34%) **4** in Form eines farblosen Öls.

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 562 (63%) [M⁺]; 485 (100%) [M⁺–C₆H₅]; 377 (95%) [M⁺–PPh₂]; 183 (65%) [PPh₂⁺–2H]. C₃₆H₃₆O₂P₂ (562.628): ber. C 76.87, H 6.41, O 5.69, P 11.03; gef. C 75.93, H 6.56.

5.7. 3-Cyclopentadienylmethyl-3-methyl-thietan (**6**)

11.64 g (38.29 mmol) CpMgCl × 2 THF werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Schutzgasanschluß in 70 ml THF gelöst. Die dunkle Lösung wird dann auf 60°C erhitzt und bei dieser Temperatur 4.9 g (25.52 mmol) **5**, gelöst in 50 ml THF, über zwei Stunden zugetropft. Anschließend läßt man die Lösung zwei Tage unter Rückfluß kochen. Nach Abkühlen wird mit 50 ml 10%-Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 50 ml Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Lösungen bis zur Neutralität mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt. Das verbleibende gelbe Öl wird in Methylenchlorid gelöst, auf Kieselgur aufgezogen und an Kieselgel chromatographiert (12 × 4 cm; Eluens: PE; R_F = 0.33). Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 2.6 g (61.4%) **6** in Form eines gelben, zähen Öls.

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 166 (95%) [M⁺]; 87 (100%) [M⁺–HC₅H₄CH₂⁺]; 79 (45%) [HC₅H₄CH₂⁺]. C₁₀H₁₄S (166.289).

5.8. 3-Benzylthiomethyl-3-cyclopentadienyl-oxetan (**7**)

In einem ausgeheizten 250 ml Schlenkrohr mit Septum wird zunächst die Benzylthiolatlösung bereitet. Dazu werden 2.00 g (16.1 mmol) Benzylthiol in 50 ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 6.7 ml (16.1 mmol) *n*-BuLi-Lösung deprotoniert. Die Lösung wird nun mindestens eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Unterdessen werden in einem weiteren 250 ml-Schlenkrohr mit Septum 4.37 g (16.89 mmol) **1** in 50 ml THF gelöst und die Lösung auf –15°C

gekühlt. Beide Schlenkrohre werden mit einem Kapillarschlauch verbunden und die Benzylthiolatlösung während zwei Stunden langsam zur Oxetanlösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Während dieser Zeit werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Septum und Inertgasanschluß 5.9 g (22 mmol) $\text{CpMgCl} \times 2 \text{ THF}$ in 50 ml THF gelöst und auf 60°C erwärmt. Wiederum über einen Kapillarschlauch, wird die Lösung des Oxetans über 45 min zur Grignard-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch drei Stunden gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von 100 ml 10%-Ammoniumchloridlösung. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen anschließend mit Kochsalz-Lösung bis zur pH-Neutralität gewaschen. Im Ölpumpenvakuum wird das Lösungsmittel abgezogen, der erhaltene zähe, farblose Rückstand in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Blitzchromatographie an einer Kieselgelsäule (25 × 4 cm; Eluens: PE/THF im Verhältnis 8.7: 1.3; $R_F = 0.39$) ergeben nach Einengen der Produktfraktion im Ölpumpenvakuum 3.08 g (67%) **7** als farbloses Öl.

MS (EI); m/z (%) [Frag.]: 272 (25%) [M^+], 181 (100%) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Ph}$], 91 (50%) [CH_2Ph^+]. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{OS}$ (272.413).

5.9. 2-Benzylthiomethyl-3-cyclopentadienyl-2-diphenylphosphanomethyl-1-propanol (**8**)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Septum und Inertgasanschluß werden 2.77 g (10.2 mmol) **7** in 50 ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.4 ml (10.2 mmol) *n*-BuLi-Lösung deprotoniert. Es wird eine halbe Stunde nachgerührt. Über einen Kapillarschlauch werden 1.2 Äquivalente einer Diphenylphosphidlösung bei Raumtemperatur innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wird 16 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel weitgehend entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Diethylether aufgenommen und mit 20 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Kochsalzlösung zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das verbleibende farblose Öl wird in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Es folgt Blitzchromatographie an Kieselgel (25 × 4 cm; Eluens: PE/Diethylether im Verhältnis 8.75: 1.25; $R_F = 0.29$). Man erhält 1.9 g (40%) **8** in Form eines farblosen, zähen Öls.

MS (EI); m/z (%) [Frag.]: 458 (3%) [M^+]; 367 (100%) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{PPh}_2$]; 217 (25%) [SPPPh_2^+]; 183

(30%) [$\text{PPh}_2^+ - 2\text{H}$]. $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{OPS}$ (457.598): ber. C 75.98, H 6.77, O 3.49, S 6.99, P 6.77; gef. C 74.38, H 7.10.

5.10. Arbeitsvorschrift zur Herstellung der deprotonierten Liganden **3a** und **4**

Zu einer etwa 0.05 M Lösung der Liganden **3a** und **4** in THF wird bei 0°C ein Äquivalent *n*-BuLi-Lösung in Hexan (ca. 2.3 M) zugespritzt und die entstandenen leicht gelben Lösungen mindestens eine halbe Stunde nachgerührt.

5.11. 2,2-Bis(diphenylphosphanomethyl)-3- η^5 -cyclopentadienyl-1-propanol-Eisen(II)-chlorid (**9a**)

In einem 100 ml Schlenkrohr werden 0.32 g (0.49 mmol) Bis-triphenylphosphan-Eisen(II)-chlorid in 30 ml THF gelöst und auf –70°C gekühlt. Dazu gibt man innerhalb von 2 min ein Äquivalent einer Lösung von deprotoniertem **3a**. Nach anfänglicher Rotfärbung nimmt die Lösung eine schmutzig-blaue Farbe an. Man läßt 15 min bei dieser Temperatur rühren und entfernt dann das Kühlbad. Nun wird noch weitere zwei Stunden nachgerührt. Es bildet sich während dieser Zeit ein bräunlicher Niederschlag. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in eine G3-Umkehrfritte auf 5 cm Kieselgel (mit PE angefeuchtet) überführt. Durch Waschen mit 30 ml PE/Diethylether 2:1 wird eine leicht grünliche Fraktion abgetrennt. Das Produkt wird als dunkelblaue Fraktion mit Diethylether/Methylenchlorid 4:1 eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man 0.19 g (64%) **9a** in Form eines dunkelblauen Pulvers.

^1H NMR (CD_2Cl_2): 1.19 (2H, CH_2Cp); 2.26 (m, 2H, CH_{2a}P , $^2J_{\text{HH}} = 16.1$ Hz); 2.77 (m, 2H, CH_{2b}P); 3.73 (bs, 2H, CH_2OH); 3.96 (bs, 2H, Cp); 4.95 (bs, 2H, Cp); 6.62–8.26 (m, 20H, arom. H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 223K): 44.6 (bs). MS (FAB); m/z (%) [Frag.]: 610 (100%) [M^+]; 575 (25%) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]. $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{FeCl}$ (610.890): ber. C 66.87, H 5.45, P 10.15, O 2.62, Cl 5.73, Fe 9.18; gef. C 65.33, H 5.56, P 9.44.

5.12. Essigsäure-2,2-bis(diphenylphosphanomethyl)-3- η^5 -cyclopentadienyl-1-propylester-Eisen(II)-chlorid (**9b**)

In einem 100 ml Schlenkrohr werden 0.4 g (0.62 mmol) Bis-triphenylphosphan-Eisen(II)-chlorid in 30 ml THF gelöst und auf –70°C gekühlt. Dazu gibt man innerhalb von 2 min ein Äquivalent einer Lösung von deprotoniertem **4**. Nach anfänglicher Rotfärbung nimmt die Lösung eine blau-grüne Farbe an. Man läßt 15 min bei dieser Temperatur rühren und entfernt dann das Kühlbad. Nun wird noch weitere zwei Stunden nachgerührt. Es bildet sich während dieser Zeit ein bräunlicher Niederschlag. Das Lösungsmittel wird im

Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand in eine G3-Umkehrritrite auf 5 cm Kieselgel (mit PE angefeuchtet) überführt. Durch Waschen mit 30 ml PE/Diethylether 2:1 wird eine leicht grünliche Fraktion abgetrennt. Das Produkt wird als tief-blaue Fraktion mit Diethylether/Methylenchlorid 4:1 eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man 0.18 g (44%) **9b** in Form eines dunkelblauen Pulvers.

^1H NMR (CD_2Cl_2): 1.31 (2H, CH_2Cp); 2.21 (3H, CH_3CO_2); 2.26–2.34 (m, 2H, CH_{2a}P); 2.63–2.73 (m, 2H, CH_{2b}P); 3.76 (bs, 2H, CH_2O); 3.97 (bs, 2H, Cp); 4.98 (bs, 2H, Cp); 6.62–8.27 (m, 20H, arom. H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 295K): 44.6 (bs). MS (FAB); m/z (%) [Frag.]: 652 (100%) [M^+]; 617 (70%) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]. $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{ClFeO}_2\text{P}_2$ (652.927): ber. C 66.16, H 5.38, Cl 5.48, Fe 8.58, O 4.90, P 9.50; gef. C 66.20, H 5.80, P 9.36.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg 'Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse' in Heidelberg für die Förderung dieser Arbeit. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors danken wir für die Durchführung der Elemen-

taranalysen. Herrn Thomas Jannack und Frau Ute Winterhalter sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Antelmann, U. Winterhalter, G. Huttner, B.C. Janssen, J. Vogelgesang, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] B. Antelmann, G. Huttner, J. Vogelgesang, O. Walter, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [3] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Z. Naturforsch. Teil B* 50 (1995) 1045.
- [4] C.H. Issidorides, R.C. Gulen, N.S. Aphrahamian, *J. Organomet. Chem.* 21 (1956) 998.
- [5] V.A. Mironov, E.V. Sobolev, A.N. Elizarova, *Tetrahedron* 19 (1963) 1939.
- [6] J.R. Stille, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 434.
- [7] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, T. Klein, O. Walter, M. Fritz, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 469 (1994) 155–162.
- [8] T. Seitz, A. Assam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. Teil B* 50 (1995) 1287–1306.
- [9] S.-C. Tsai, H.-E. Wang, C.-T. Huang, L.-M. Yiin, S.-T. Liu, *Chem. Ber.* 128 (1995) 151–155.
- [10] G. Reinhardt, R. Soltek, G. Huttner, A. Barth, O. Walter, *Chem. Ber.* 129 (1996) 97.
- [11] W.C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2923.
- [12] R.E. Ireland, D.M. Walba, *Org. Synth.* 56 (1977) 47.
- [13] J. Cornforth, R.H. Cornforth, R.T. Grey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1982, 2289.
- [14] E.H. Bray, I. Caplier, R. Saussez, *Tetrahedron* 27 (1971) 5523.
- [15] L.H. Pignolet, D. Forster, W.d.W. Horrocks, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 828.