

Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, XXVI¹⁾Zur Reaktivität des (1,3-Diphospha-2-propanon)eisen-Komplexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[(i\text{Pr})_2\text{N}-\text{PC}(\text{O})\text{P}-\text{N}(i\text{Pr})_2]$ mit den Yliden $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ und Ph_3PCH_2 . Synthese und Struktur von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{[(i\text{Pr})_2\text{N}-\text{PCH}_2\}_2\text{CO}\}$ Lothar Weber^{*a}, Ewald Lücke^b und Roland Boese^{b 2)}Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld^a,
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstr. 5-7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 7. November 1988

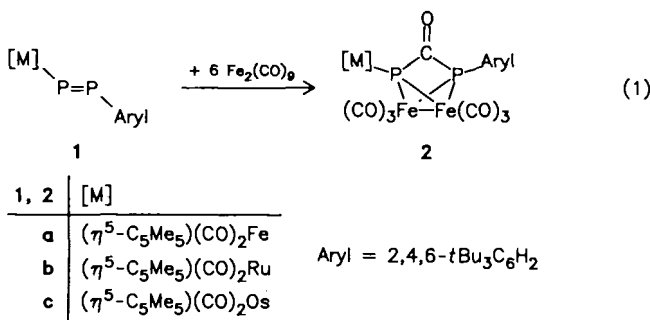
Key Words: 1,3-Diphospha-2-propanone, iron complex of / Methylene insertion / Ylides

Das metallierte 1,3-Diphospha-2-propanon $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[(i\text{Pr})_2\text{N}-\text{PC}(\text{O})\text{P}-\text{N}(i\text{Pr})_2]$ (**3**) reagiert mit zwei Äquivalenten $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ unter Insertion jeweils einer CH_2 -Gruppe in beide $\text{P}-\text{C}(\text{O})$ -Bindungen zu dem 1,5-Diphospha-3-pentanone-Derivat **6**. Die Behandlung von **3** mit Ph_3PCH_2 liefert das carbonyl-stabilisierte Phosphorylid **8**. Von **6** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Strukturaufklärung von **8** erfolgte spektroskopisch (IR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, MS).

Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, XXVI¹⁾. – Reactivity of the (1,3-Diphospha-2-propanone)iron Complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[(i\text{Pr})_2\text{N}-\text{PC}(\text{O})\text{P}-\text{N}(i\text{Pr})_2]$ towards the Ylides $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ and Ph_3PCH_2 . Synthesis and Structure of $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{[(i\text{Pr})_2\text{N}-\text{PCH}_2\}_2\text{CO}\}$

The metal-functionalized 1,3-diphospha-2-propanone $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[(i\text{Pr})_2\text{N}-\text{PC}(\text{O})\text{P}-\text{N}(i\text{Pr})_2]$ (**3**) reacts with two equivalents of $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ to give the 1,5-diphospha-3-pentanone derivative **6** by insertion of one CH_2 group into each $\text{P}-\text{C}(\text{O})$ bond. Treatment of **3** with Ph_3PCH_2 affords the carbonyl-stabilized phosphorus ylide **8**. The molecular structure of **6** is established by X-ray analysis. Structure elucidation of **8** is based on spectroscopic data (IR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, MS).

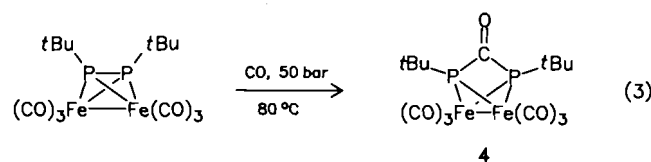
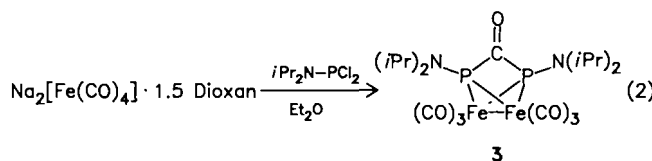
Wir haben kürzlich über die Umsetzung von Übergangsmetall-substituierten Diphosphenen (Diphosphenyl-Komplexen) vom Typ **1** mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ berichtet, wobei die 1,3-Diphospha-2-propanon-Komplexe **2** entstehen (Gl. 1)³⁾.



Nahezu gleichzeitig berichteten King⁴⁾ und Vahrenkamp⁵⁾ über ähnliche Komplexe, die jedoch auf anderem Wege hergestellt wurden (Gl. 2,3).

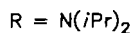
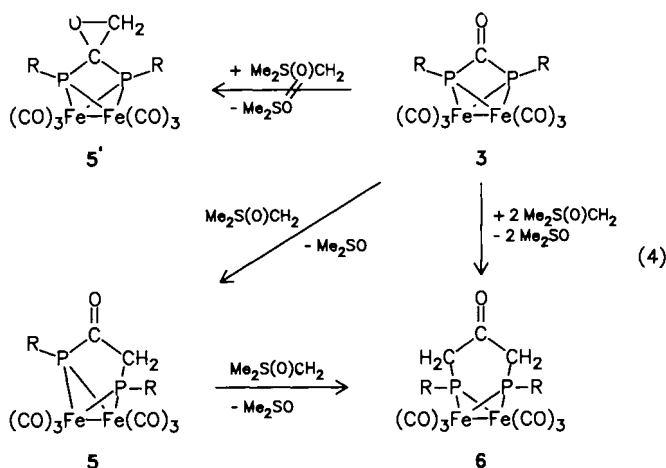
Bei den Molekülstrukturen von **2–4** fiel der relativ kleine Winkel $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ am trigonal-planar koordinierten Carbonylkohlenstoffatom der Brücke von 88.3(2)° (**2a**), 84.4(4)° (**3**) bzw. 84.6(6)° (**4**) besonders auf. Hier stellte sich zwangsläufig die Frage nach der chemischen Reaktivität einer so gespannten Diphosphinocarboxylfunktion. Es war zu klä-

ren, ob Verbindungen wie **2–4** eher mit den homologen Harnstoffen, oder wie es die Schrägbeziehung im Periodensystem nahelegt, mit Ketonen verwandt sind. Eine Antwort auf diese Fragen erwarteten wir von der Umsetzung dieser Komplexe mit Phosphor- und Schwefelyliden. Bekanntlich geht die Carbonylgruppe in Säureamiden weder die Wittigreaktion mit Ph_3PCH_2 ein⁶⁾, noch läßt sie sich durch $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ in ein Oxiran überführen⁷⁾. Wir haben daher **2a** und **3** mit den Yliden $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$, $c\text{-C}_3\text{H}_4\text{SPh}_2$ und Ph_3PCH_2 umgesetzt. Verbindung **2a** reagiert nicht mit diesen Yliden, was möglicherweise in der sterischen Abschirmung der $\text{P}(\text{CO})\text{P}$ -Gruppe durch voluminöse Substituenten begründet ist.

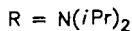
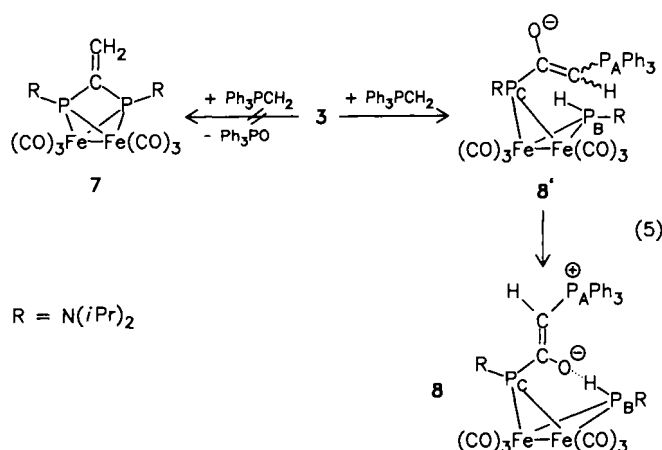


Präparative Ergebnisse

Die Behandlung von **3** mit zwei Äquivalenten $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ führt unter zweifacher Insertion von Methylenfragmenten in die $\text{P}(\text{CO})$ -Bindungen zu dem metallierten 1,5-Diphospha-3-pentanon **6**. Hierbei kann ^{31}P -NMR-spektroskopisch das Zwischenprodukt **5** anhand eines AB-Spektrums nachgewiesen werden ($\delta_{\text{A}} = 179.3$; $\delta_{\text{B}} = 196.1$; $J_{\text{AB}} = 89.2$ Hz). Die Zugabe nur eines Äquivalents $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ zu **3** liefert ein Gemisch von **3**, **5** und **6**. Die Isolierung von **5** scheiterte (Gl. 4). Die Bildung des isomeren Oxirans **5'** kann in keinem Fall beobachtet werden.



Die Umsetzung von **3** mit dem Ylid $c\text{-C}_3\text{H}_4\text{SPH}_2$ führt zu keinen definierten Produkten. Auch das Wittig-Ylid Ph_3PCH_2 reagiert in unerwarteter Weise mit dem Diphospha-propanon-Komplex. Statt der gewohnten Carbonyl-Olefinierung zu **7** erfolgt die Spaltung einer $\text{PC}(\text{O})$ -Bindung unter Bildung des carbonylstabilisierten Ylids **8** (Gl. 5).



Im $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung dominieren nach einer Stunde neben den schwachen Resonanzen von **8** folgende Signale: $\delta = 13.3$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 53.3$ Hz, P_{A}), 159.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 63.9$, $^1J_{\text{PH}} = 402$ Hz, P_{B}), 225.6 (m, P_{C}).

Wegen der zu **8** sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen nehmen wir an, daß das Primärprodukt die gleiche Konstitution wie das Endprodukt aufweist. Beide Verbindungen

unterscheiden sich im ^{31}P -NMR-Spektrum nur durch die Kopplung $^2J_{\text{P}_{\text{A}}\text{P}_{\text{C}}} = 63.9$ Hz (**8**: 115.0 Hz) voneinander. Hierfür könnte ein größerer Interplanarwinkel im Schmetterlingsgerüst von **8** verantwortlich sein. Da **8'** bisher nicht rein isoliert werden und von **8** keine geeigneten Einkristalle gezüchtet werden konnten, kann die Konfiguration beider Isomere zu diesem Zeitpunkt nicht eindeutig festgestellt werden. Die *cis*-Orientierung des Sauerstoffs und der PPh_3 -Gruppe im Enolatteil von **8** findet sich in zahlreichen Phosphonioacylmetallaten⁸⁾.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Linienarmut in den NMR-Spektren von **6** ist mit der C_s -Symmetrie der Molekel vereinbar. Die beiden ^{31}P -Atome geben ein Singulett bei $\delta = 197.5$. Im ^1H -NMR-Spektrum absorbieren die brückenständigen CH_2 -Gruppen als Pseudotripletts bei $\delta = 2.99$ ($N = 12.5$ Hz). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum geben sich diese Gruppen durch ein Pseudotriplett bei $\delta = 53.0$ ($N = 11.2$ Hz) zu erkennen, während die ketonische CO -Gruppe als Singulett bei $\delta = 195.0$ registriert wird. Der Molekülpeak im Massenspektrum (EI) belegt den monomeren Aufbau von **6** in der Gasphase. Im IR-Spektrum (Nujol) zeigt sich die CO -Gruppe der Brücke durch eine mittelstarke Doppelbande bei 1683 und 1690 cm^{-1} . Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8** weist drei Signalgruppen auf, wobei das Phosphoniumzentrum $\text{P}_{\text{A}}\text{Ph}_3$ bei höchstem Feld als Dublett ($\delta = 15.5$, $^3J_{\text{PP}} = 51.4$ Hz) beobachtet wird. Das carbonylständige Phosphoratom P_{B} tritt wegen der Kopplung zu beiden Phosphorkernen als Doppeldublett auf ($\delta = 222.0$, $^2J_{\text{PP}} = 115$, $^3J_{\text{PP}} = 51$ Hz). Das verbleibende Phosphoratom P_{C} absorbiert als Dublett bei $\delta = 150.0$ ($^2J_{\text{PP}} = 115.0$ Hz). Im Protonen-gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum wird zudem eine PH -Kopplung $^1J_{\text{PH}} = 404.1$ Hz beobachtet. Das Proton der Phosphonioenolat-Einheit absorbiert aufgrund der $^{31}\text{P}_{\text{A}}$ -Kopplung als Dublett bei $\delta = 4.65$ ($^2J_{\text{PH}} = 25.9$ Hz). Vergleichswerte liegen von organisch substituierten Yliden [z. B. $\text{Ph}_3\text{PCHC}(\text{O})\text{Me}$, $\delta_{\text{CH}} = 3.28$, d, $^2J_{\text{PH}} = 25.9$ Hz, in CDCl_3]⁹⁾ wie auch Ylidkomplexen [z. B. $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OSiMe}_3)=\text{CHPMe}_3$, $\delta_{\text{CH}} = 4.78$, d, $^2J_{\text{PH}} = 34.2$ Hz]^{8e)} vor. Auch die ^{13}C -NMR-Daten von **8** ($\delta = 55.6$, dd, $^1J_{\text{PC}} = 94.0$, $^2J_{\text{PC}} = 80.5$ Hz, und $\delta = 191.1$, d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz) sind mit der Struktur eines carbonylstabilisierten Ylids vereinbar. So zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{CHPMe}_3$ das zum Phosphoniumzentrum α -ständige C-Atom als Dublett bei $\delta = 60.61$ ($^1J_{\text{PC}} = 75.5$ Hz), während das β -ständige C-Atom bei $\delta = 217.0$ registriert wird¹⁰⁾. Im ionischen $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{W}(\text{O})\text{CHPPH}_3]$ (CD_2Cl_2 -Lösung) werden für die entsprechenden ^{13}C -Kerne Resonanzen bei $\delta = 74.5$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 60.6$ Hz) und $\delta = 200$ s gemessen¹¹⁾.

Röntgenstrukturanalyse von **6**

Zur vollständigen Charakterisierung von Komplex **6** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1, Tab. 1–4). Das Molekül baut sich aus einem Fe_2P_2 -Fragment von Schmetterlingsstruktur auf, in dem beide Phosphorzentren durch eine 2-Propanon-1,3-diyl-Brücke ver-

knüpft sind. Die Fe–Fe-Bindung ist dabei deutlich kürzer [2.579(1) Å] als in **3** [2.603(2) Å]⁴. Die Fe–P-Abstände variieren von 2.212(1)–2.233(1) Å und sind als Einfachbindung zu verstehen. Gewöhnlich fallen Fe–P-Bindungen in niederwertigen Carbonylisen-Komplexen in den Bereich von 2.15–2.35 Å¹². Der Interplanarwinkel im Schmetterlingsgerüst beträgt 76.9°, wobei die beiden Phosphorzentren 2.835 Å voneinander getrennt sind. Dieser Abstand ist zwar länger als eine P–P-Einfachbindung (2.22–2.25 Å)¹³, aber deutlich kürzer als der nichtbindende P–P-van-der-Waals-Abstand von 3.80 pm¹⁴. Dieser Wert entspricht etwa dem RP⋯PR-Abstand von 2.81 Å¹⁵ in P₂(PR)₂ [R = N(SiMe₃)₂], einem Molekül mit vergleichbarer Schmetterlingsstruktur. In **2** dagegen findet man demgegenüber einen kürzeren P–P-Abstand von 2.605 Å³. Die Phosphoratome

sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die P–C-Abstände zur CH₂(CO)CH₂-Brücke entsprechen mit 1.865(4) bzw. 1.868(4) Å Einfachbindungen. Demgegenüber erscheinen die P–N-Bindungen mit 1.686(3) bzw. 1.684(3) Å relativ zur Summe der Kovalenzradien beider Elemente (1.10 + 0.70 =

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Temperaturparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von **6**

	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	2828(1)	3989(1)	0	47(1)*
Fe(2)	2918(1)	3637(1)	2980(1)	46(1)*
P(1)	2858(1)	4649(1)	2131(1)	43(1)*
P(2)	3962(1)	3648(1)	1243(1)	40(1)*
O(1)	3368(3)	4882(2)	-2503(4)	104(2)*
O(2)	1033(2)	3980(2)	-5(9)	143(3)*
O(3)	2638(3)	2804(2)	-1883(6)	98(1)*
O(4)	1303(3)	3703(2)	4540(9)	132(2)*
O(5)	2530(3)	2296(1)	2138(7)	101(2)*
O(6)	3977(3)	3628(2)	5803(5)	101(2)*
O(7)	4703(2)	5282(2)	232(5)	84(1)*
N(1)	2082(2)	5152(2)	2627(5)	60(1)*
N(2)	4472(2)	2971(1)	723(4)	50(1)*
C(1)	3163(3)	4528(2)	-1543(5)	68(1)*
C(2)	1726(3)	4016(2)	0(9)	84(2)*
C(3)	2752(2)	3255(2)	-1149(6)	65(1)*
C(4)	1924(3)	3695(2)	3890(8)	79(2)*
C(5)	2707(2)	2809(2)	2484(6)	64(1)*
C(6)	3548(3)	3636(2)	4732(5)	62(1)*
C(7)	4783(2)	4268(2)	1533(5)	55(1)*
C(8)	4468(2)	4935(2)	1303(5)	54(1)*
C(9)	3816(2)	5132(2)	2453(5)	52(1)*
C(9)	1773(3)	5674(3)	1556(9)	94(2)*
C(11)	1063(7)	5518(5)	615(17)	222(7)*
C(12)	2399(6)	6101(3)	768(13)	135(4)*
C(13)	1969(3)	5273(2)	4385(7)	72(1)*
C(14)	1064(4)	5269(3)	4853(11)	116(3)*
C(15)	2392(4)	5877(2)	5036(9)	91(2)*
C(16)	4706(3)	2894(2)	-982(5)	60(1)*
C(17)	4532(4)	2215(2)	-1605(8)	87(2)*
C(18)	5603(4)	3063(3)	-1345(8)	93(2)*
C(19)	4969(3)	2579(2)	1890(7)	77(2)*
C(20)	4459(4)	2075(3)	2755(9)	106(2)*
C(21)	5508(3)	2955(3)	3019(8)	85(2)*

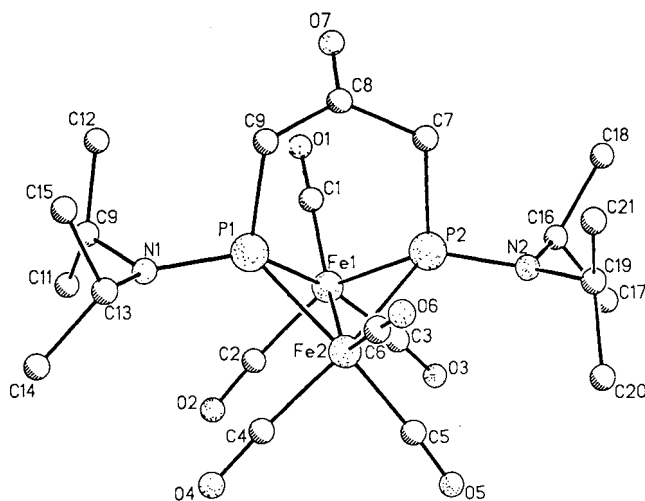


Abb. 1. Molekülstruktur von **6**

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **6**

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Fe(1)–Fe(2)	2.579 (1)	Fe(2)–Fe(1)–P(1)	54.1(1)
Fe(1)–P(1)	2.233 (1)	Fe(2)–Fe(1)–P(2)	54.5(1)
Fe(1)–P(2)	2.223 (1)	P(1)–Fe(1)–P(2)	79.0(1)
Fe(1)–C(1)	1.783 (4)	Fe(2)–Fe(1)–C(1)	147.8(1)
Fe(1)–C(2)	1.790 (4)	P(1)–Fe(1)–C(1)	100.2(1)
Fe(1)–C(3)	1.797 (4)	P(2)–Fe(1)–C(1)	108.2(2)
Fe(2)–P(1)	2.212 (1)	Fe(2)–Fe(1)–C(2)	93.8(2)
Fe(2)–P(2)	2.222 (1)	P(1)–Fe(1)–C(2)	90.2(2)
Fe(2)–C(4)	1.786 (5)	P(2)–Fe(1)–C(2)	146.8(2)
Fe(2)–C(5)	1.796 (4)	C(1)–Fe(1)–C(2)	106.6(3)
Fe(2)–C(6)	1.776 (4)	Fe(2)–Fe(1)–C(3)	105.8(2)
P(1)–N(1)	1.686 (3)	P(1)–Fe(1)–C(3)	159.6(2)
P(1)–C(9)	1.868 (4)	P(2)–Fe(1)–C(3)	91.9(1)
P(2)–N(2)	1.684 (3)	C(1)–Fe(1)–C(3)	99.8(2)
P(2)–C(7)	1.865 (4)	C(2)–Fe(1)–C(3)	87.6(2)
O(1)–C(1)	1.131 (6)	Fe(1)–Fe(2)–P(1)	54.9(1)
O(2)–C(2)	1.126 (5)	Fe(1)–Fe(2)–P(2)	54.6(1)
O(3)–C(3)	1.129 (6)	P(1)–Fe(2)–P(2)	79.5(1)
O(4)–C(4)	1.142 (7)	Fe(1)–Fe(2)–C(4)	109.5(2)
O(5)–C(5)	1.137 (5)	P(1)–Fe(2)–C(4)	91.8(1)
O(6)–C(6)	1.129 (6)	P(2)–Fe(2)–C(4)	164.0(2)
O(7)–C(8)	1.204 (5)	Fe(1)–Fe(2)–C(5)	92.3(2)
N(1)–C(9)	1.485 (7)	P(1)–Fe(2)–C(5)	145.4(2)
N(1)–C(13)	1.490 (7)	P(2)–Fe(2)–C(5)	90.4(1)
N(2)–C(16)	1.472 (5)	C(4)–Fe(2)–C(5)	89.3(2)
N(2)–C(19)	1.499 (8)	Fe(1)–Fe(2)–C(6)	144.7(1)
C(7)–C(8)	1.485 (5)	P(1)–Fe(2)–C(6)	106.8(1)
C(8)–C(9)	1.482 (5)	P(2)–Fe(2)–C(6)	95.2(1)
		C(4)–Fe(2)–C(6)	100.1(2)
		C(5)–Fe(2)–C(6)	107.2(2)
		Fe(1)–P(1)–Fe(2)	70.9(1)
		Fe(1)–P(1)–N(1)	123.7(1)
		Fe(2)–P(1)–N(1)	122.7(1)
		Fe(1)–P(1)–C(9)	117.3(1)
		Fe(2)–P(1)–C(9)	115.1(1)
		N(1)–P(1)–C(9)	104.8(2)
		Fe(1)–P(2)–Fe(2)	70.9(1)
		Fe(1)–P(2)–N(2)	123.5(1)
		Fe(2)–P(2)–N(2)	122.1(1)
		Fe(1)–P(2)–C(7)	115.6(1)
		Fe(2)–P(2)–C(7)	117.9(1)
		N(2)–P(2)–C(7)	104.7(1)
		P(1)–N(1)–C(9)	123.8(3)
		P(1)–N(1)–C(13)	115.7(3)
		C(9)–N(1)–C(13)	114.9(4)
		P(2)–N(2)–C(16)	117.6(2)
		P(2)–N(2)–C(19)	123.4(3)
		C(16)–N(2)–C(19)	115.0(3)
		Fe(1)–C(1)–O(1)	178.5(4)
		Fe(1)–C(2)–O(2)	174.5(4)
		Fe(1)–C(3)–O(3)	174.3(4)
		Fe(2)–C(4)–O(4)	175.7(5)
		Fe(2)–C(5)–O(5)	176.0(4)
		Fe(2)–C(6)–O(6)	176.9(4)
		P(2)–C(7)–O(7)	122.2(2)
		O(7)–C(8)–C(7)	122.8(4)
		C(7)–C(8)–C(9)	114.8(3)
		P(1)–C(9)–C(8)	110.8(2)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **6**²⁰

Formel (Molmasse) C₂₁H₃₇Fe₂N₂O₇P₂ (598.1), Kristallgröße 0.63 × 0.51 × 0.34 mm

Kristallsymmetrie orthorhombisch, $a = 16.230(2)$, $b = 20.700(2)$, $c = 8.288(1)$ Å

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 2784.8(4)$ Å³ (aus 50 Reflexen $20^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$), $d_{\text{ber}} = 1.427$ g/cm³

Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33), $Z = 4$

$\mu = 11.9$ cm⁻¹, $\lambda/\text{Mo-K}\alpha$ (Graphitmonochromator) = 0.71069 Å, $T = 25^\circ\text{C}$, empirische Absorptionskorrektur, min/max Transmission 0.797/0.970, Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer

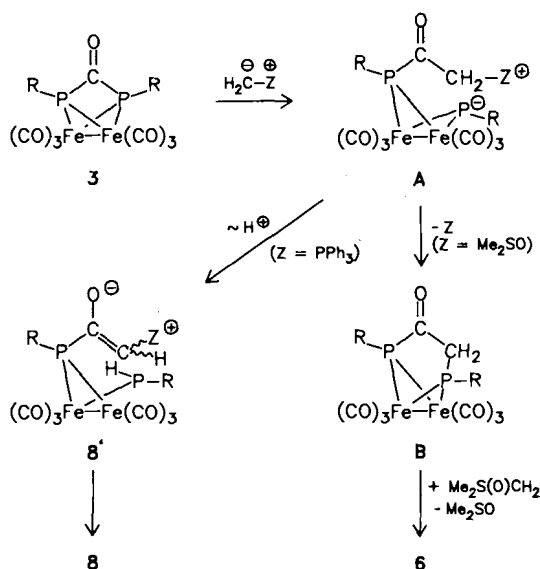
Datensammlung nach der Wyckoff-scan-Methode, 6424 unabhängige Intensitäten ($2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$), davon 5563 beobachtet [$F_0 \geq 4\sigma(F)$]

Lösung nach direkten Methoden, Strukturverfeinerung (362 Parameter) und Darstellung mit SHELXTL-Plus auf einem MicroVax-IIa-Rechner, R -Werte (verfeinert nach F): $R = 0.034$, $R_w = 0.042$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.00322 F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.54 e/Å³

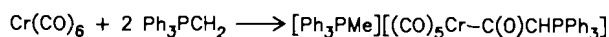
1.80 Å) verkürzt. Die P–N-Abstände in $P_2[(P-N(SiMe_3)_2)_2]$ betragen 1.720 bzw. 1.723 Å¹⁵. Im Tetraeder $Fe_2(CO)_6$ (*t*BuPn*t*Bu) wird eine P–N-Distanz von 1.687(7) Å gemessen¹⁶. Die N-Atome in **6** sind nahezu trigonal planar konfiguriert (Winkelsummen 354.4 bzw. 356°). Ebenfalls trigonal planar konfiguriert ist das Carbonylkohlenstoffatom der Brücke. Beim Übergang von **3** zu **6** wurde der endocyclische Winkel an diesem Atom von 84.4(4) auf 114.8(3)° aufgeweitet.

Diskussion

Es ist naheliegend, daß das carbanionische Zentrum beider Ylide primär das Carbonylkohlenstoffatom der Brücke angreift, wobei eine P–C(CO)-Bindung heterocyclisch gespalten wird.



Im Falle von $\text{Me}_2\text{S(O)CH}_2$ wird aus **A** die gute Abgangsgruppe Me_2SO unter Bildung von **B** verdrängt. Die Insertion einer weiteren CH_2 -Gruppe in die verbleibende P–C(O)-Bindung von **B** führt schließlich zu **6**. Verglichen mit Sulfanen sind tertiäre Phosphane wesentlich schlechtere Abgangsgruppen. Daher erfolgt statt der Substitution von PPh_3 die Umylidierung zu Komplex **8**. Hierin liegt ein Phosphinocarbonyl-substituiertes Phosphorylid als Ligand vor. Dies erinnert an das Reaktionsverhalten von Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen gegenüber stark basischen Yliden¹⁷.



Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie der Firma BASF, Ludwigshafen, für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Spektrenaufnahmen wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren abso-

lut wasserfrei und N_2 -gesättigt. Die Verbindungen **3**⁴, $\text{Me}_2\text{S(O)CH}_2$ ¹⁸ und Ph_3PCH_2 ¹⁹ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 597 und 283 B. – Sämtliche NMR-Spektren wurden in C_6D_6 bei 22°C registriert. ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: Varian XL 200. ¹H-NMR: 200 MHz, int. Standard TMS; ¹³C{¹H}-NMR: 50.309 MHz, int. Standard TMS; ³¹P{¹H}-NMR: 80.984 MHz, ext. Standard 85proz. H_3PO_4 . – Massenspektren (EI): Varian MAT 312.

μ -[1,5-Bis(diisopropylamino)-3-oxo-1,5-diphospho-1,5-pentadiyl]-hexacarbonyldiisen(Fe–Fe) (**6**): 2.3 g (4.24 mmol) festes **3** werden mit 23.8 ml einer 0.4 M THF-Lösung (9.52 mmol) von $\text{Me}_2\text{S(O)CH}_2$ tropfenweise versetzt. Hierbei wird kräftig gerührt. Nach 2 h werden flüchtige Anteile i. Vak. entfernt, und der braune ölige Rückstand wird mit Petrolether (Siedebereich 40–60°C) extrahiert (3 × 30 ml). Der Extrakt wird bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und 24 h bei 4°C gelagert. Hierbei scheiden sich 1.96 g gelbes mikrokristallines **6** (82%) ab. – IR (Nujol): 2056 cm^{-1} st, 2006 sst, 1972 sst, 1948 st, 1927 m [$\nu\text{Fe(CO)}$], 1690 m, 1683 m, [$\nu\text{(CO)Keton}$], 1253 s, 1191 s, 1171 m, 1150 m, 1115 m, 962 m, 878 m, 629 s, 611 st, 597 st. – ¹H-NMR: $\delta = 1.03$ (d, $J = 6.6$ Hz, CH_3), 2.99 („t“, $N = 12.5$ Hz, CH_2), 3.55 (sept., $J = 6.6$ Hz, CH). – ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 24.1$ („t“, $N = 5$ Hz, CH_3), 53.0 („t“, $N = 11.2$ Hz, CH_2), 55.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, CH), 195.0 [s, $(\text{CH}_2)_2\text{CO}$], 212.6 s (FeCO). – ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 197.5$. – MS/EI (70 eV, 70°C): $m/z = 598$ (M^+), 570 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 542 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 514 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 486 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 430 ($\text{M}^+ - 6\text{CO}$), 372 ($\text{M}^+ - 6\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 273 [$\text{M}^+ - 6\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O} - \text{N}(\text{iPr})_2$].

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2$ (598.1) Ber. C 42.16 H 5.39 Fe 18.72 N 4.68
Gef. C 43.13 H 5.75 Fe 18.76 N 4.66

Hexacarbonyl- μ -{(diisopropylamino)[1-oxido-2-(triphenylphosphonio)ethenyl]phosphino}- μ -[(diisopropylamino)phosphino]-diisen(Fe–Fe) (**8**): Eine Lösung von 1.080 g (1.99 mmol) **3** in 20 ml THF wird mit 0.61 g (2.21 mmol) festem Ph_3PCH_2 versetzt, wobei sich die Lösung spontan tiefrot färbt. Nach 24 h Rühren bei 20°C werden flüchtige Anteile i. Vak. entfernt. Der gelbe Reaktionsrückstand wird mit 40 ml Petrolether versetzt und 1 h gerührt. Abfiltrieren, Waschen mit Petrolether (3 × 10 ml) und Trocknen liefern 1.49 g (90%) gelbes **8**. – IR (Nujol): 2040 cm^{-1} st, 1997 sst, 1962 st, 1940 st, [$\nu\text{Fe(CO)}$], 1539 m [$\nu\text{(CH-C-O)}$], 1130 m, 980 m, 866 m, 748 m, 722 m, 693 s, 606 st, 587 m, 525 m. – IR (CH_2Cl_2): 2039 cm^{-1} st, 1999 st, 1977 st, 1948 st [$\nu\text{Fe(CO)}$]. – ¹H-NMR: $\delta = 1.08$ (d, $J = 6.7$ Hz, 12H, CH_3), 1.31 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H, CH_3), 3.38–3.52 (m, 2H, NCH), 3.86–3.99 (m, 2H, NCH), 4.65 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25.9$ Hz, 1H, PCH), 6.13 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 406$, $^3J_{\text{PH}} = 22.5$ Hz, 1H, PH), 6.98–7.01 m, 7.63–7.44 (m, 15H, Ph). – ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 21.9$ (s, CH_3), 24.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, CH_3), 48.7 (s, NCH), 55.3 (s, NCH), 55.6 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 94.0$, $^2J_{\text{PC}} = 80.5$ Hz, PCH), 125.9 s, 128.8 s, 129.1 s, 132.3 (d, $J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz), 133.4 (d, $J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, Phenyl-C), 191.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, PCO), 215.2–215.4 (m, FeCO). – ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 15.5$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 51.4$ Hz, P_APh_3), 150.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 115.0$ Hz, P_CH) ($^1J_{\text{PH}} = 404.1$ Hz im ¹H-gekoppelten Spektrum), 222.0 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 115.0$, $^3J_{\text{PP}} = 51.5$ Hz, P_B). – MS/EI: $m/z = 846$ (M^+).

$\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_3$ (846.4) Ber. C 53.92 H 5.36 Fe 13.20 N 3.31
Gef. C 53.75 H 5.37 Fe 13.51 N 3.24

CAS-Registry-Nummern

3: 99495-63-3 / **6**: 118538-44-6 / **8**: 118575-16-9 / $\text{Me}_2\text{S(O)CH}_2$: 5367-24-8 / Ph_3PCH_2 : 3487-44-3

- ¹⁾ XXV. Mitteilung: L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Organometallics* **7** (1988) 978.
- ²⁾ Röntgenstrukturanalyse.
- ³⁾ L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1421.
- ⁴⁾ R. B. King, F.-J. Wu, N. D. Sadani, E. M. Holt, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4449.
- ⁵⁾ R. Lal De, D. Wolters, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 283.
- ⁶⁾ Zur Wittig-Reaktion siehe u. a. H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2. Aufl., S. 682, W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park 1972.
- ⁷⁾ Übersicht: B. M. Trost, L. S. Melvin, Jr., *Sulfur Ylides*, Academic Press, New York 1975.
- ⁸⁾ ^{8a)} H. Blau, W. Malisch, S. Voran, K. Blank, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **202** (1980) C33. — ^{8b)} W. Malisch, H. Blau, K. Blank, C. Krüger, L. K. Liu, *J. Organomet. Chem.* **296** (1985) C32. — ^{8c)} S. Voran, H. Blau, W. Malisch, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **232** (1985) C33. — ^{8d)} R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *Organometallics* **1** (1982) 869.
- ⁹⁾ H. J. Bestmann, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3936.
- ¹⁰⁾ A. Stasunik, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **247** (1983) C47.
- ¹¹⁾ W. C. Kaska, C. S. Creaser, *Transition Met. Chem.* **3** (1978) 360.
- ¹²⁾ ^{12a)} K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucioneck, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **96** (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 739. — ^{12b)} R. Lal De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 273. — ^{12c)} G. Huttner, G. Mohr, G. Friedrich, H. G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 59. — ^{12d)} G. D. Williams, G. J. Geoffroy, R. R. Whittle, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 729.
- ¹³⁾ ^{13a)} Siehe z. B. L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 451, und dort zitierte Literatur. — ^{13b)} K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468** (1980) 202, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁴⁾ W. H. Baur, *Acta Crystallogr., Teil B*, **28** (1972) 1456.
- ¹⁵⁾ E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 544.
- ¹⁶⁾ A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2553.
- ¹⁷⁾ Übersichten zur Komplexchemie von Yliden: ^{17a)} L. Weber in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond* (F. R. Hartley, S. Patai, Hrsg.), S. 91, Wiley, Chichester 1982. — ^{17b)} L. Weber, *Angew. Chem.* **95** (1983) 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 516. — ^{17c)} H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **95** (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 907. — ^{17d)} W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **48** (1983) 1.
- ¹⁸⁾ E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1353.
- ¹⁹⁾ H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1084.
- ²⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 703, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[306/88]