

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, XX¹⁾

Synthese und Eigenschaften des Tetrahedrans

 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}-\text{PtBu}]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und der metallierten
 1,3-Diphospha-2-propanone $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{PC}(\text{O})-\text{PR}]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$
 $[\text{R} = t\text{Bu}, 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]$

Lothar Weber* und Hans Schumann

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 1. Juni 1990

Key Words: Tetrahedranes, organometallic / 1,3-Diphospha-2-propanone derivatives / Iron complexes

Transition-Metal-Substituted Diphosphenes, XX¹⁾. – Synthesis and Properties of the Tetrahedrane $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}-\text{PtBu}]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ and the Metalated 1,3-Diphospha-2-propanones $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{PC}(\text{O})-\text{PR}]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [$\text{R} = t\text{Bu}, 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$]

The reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) with $t\text{BuPCl}_2$ (**2a**) affords the metalated cyclotetraphosphane $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}-\text{PtBu}]_2$ (**4a**) besides the metal-substituted cyclotriphosphane $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}[\text{PtBu}]_2$ (**5a**) and the diphosphane $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{P}(\text{Cl})t\text{Bu}$ (**3a**), which are detected in the reaction mixture by ³¹P-NMR spectroscopy.

Treatment of **4a** with excess of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ leads to the tetrahedrane $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}-\text{PtBu}]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**6a**) and the 1,3-diphospha-2-propanone derivative $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FePC}(\text{O})-\text{P}-t\text{Bu}]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**7a**). Similarly, an analogous complex **7c** is obtained from the reaction of in situ prepared $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3\text{-(2,4,6)}$ with an excess of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

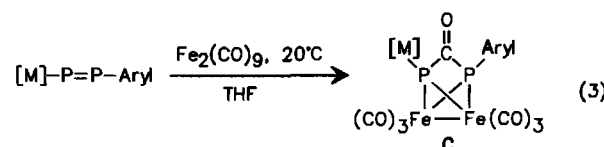
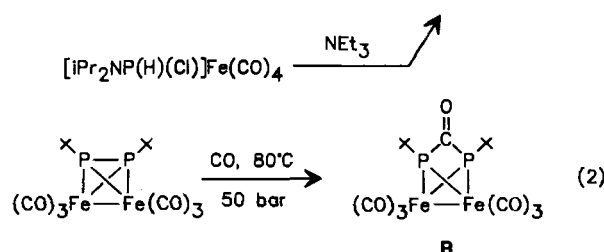
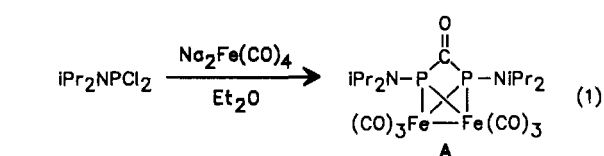
Vor kurzem wurde von King et al.²⁾, Vahrenkamp et al.³⁾ und uns⁴⁾ nahezu gleichzeitig über Synthese und Struktur von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplexen mit 1,3-Diphospha-2-propanon-Liganden berichtet (Gl. 1–3).

Wir stellen hier zwei weitere Vertreter dieser Komplexklasse vor, die wir bei der Suche nach neuen Diphosphenylnykomen erhalten haben.

Ergebnisse

Bei der Reaktion des (Disilylphosphido)eisen-Komplexes **1**⁵⁾ mit einem Äquivalent *tert*-Butyldichlorphosphan (**2a**)⁶⁾ in THF geben die ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösung keinen Anhaltspunkt für den denkbaren Diphosphenylnykomen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{PtBu}$. Die Umsetzung ist zudem sehr langsam. Nach sieben Tagen ist **2a** nicht mehr nachweisbar, während das ³¹P-NMR-Spektrum noch unverändertes **1** anzeigt. Zwei Dubletts bei $\delta^{31}\text{P}_A = 196.1$ und $\delta^{31}\text{P}_X = -107.7$ ($^1J_{\text{PP}} = 364.0$ Hz) ordnen wir dem Diphosphan $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}_X(\text{SiMe}_3)-\text{P}_A(\text{Cl})t\text{Bu}$ (**3a**) zu.

Unsymmetrisch substituierte Diphosphane, die sowohl Cl- als auch SiMe₃-Substituenten an jeweils einem der beiden Phosphorzentren tragen, sind aufgrund der bevorzugten Me₃SiCl-Eliminierung labil und stellen in Abhängigkeit von den anderen Substituenten Zwischenstufen auf dem Weg zu Diphosphenen und Cyclotetraphosphanen dar.^{7a–f)} Zum Vergleich sei $(t\text{Bu})(\text{Me}_3\text{Si})\text{P}_X-\text{P}_A(\text{Cl})(\text{SiMe}_3)$ mit $\delta\text{P}_A = 144.6$ d und $\delta\text{P}_X = -176.7$ d ($^1J_{\text{PP}} = 325$ Hz) erwähnt.^{7a)} Das Cyclotetraphosphan $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}_X-\text{P}_At\text{Bu}]_2$ (**4a**) gibt sich durch Triplets bei $\delta\text{P}_X = 4.0$ und $\delta\text{P}_A = -20.0$ ($^1J_{\text{PP}} = 171.2$ Hz) zu erkennen. Signalgruppen bei



$[\text{M}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}'$; $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$

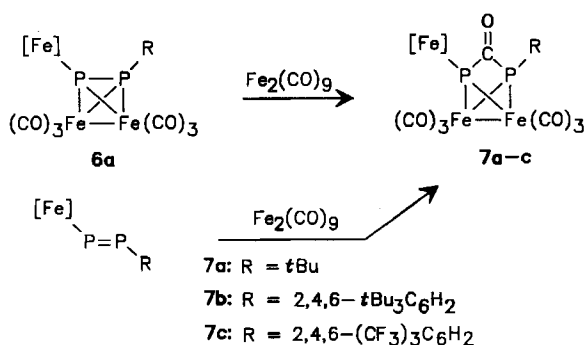
$\text{Aryl} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$

Das IR-Spektrum des Tetrahedrans **6a** zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbereich sieben Banden bei 2037 cm^{-1} m-st, 2015 sst , 1992 sst , 1983 Sch , 1954 st , 1943 Sch , 1925 Sch . Für das Tetrahedran **6b** (C_6H_{12} -Lösung) werden $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2053 cm^{-1} m, 2015 st , 1988 sst , 1968 st und 1958 m registriert. Das Auftreten der CO-Banden bei längeren Wellen ist sicher auch auf den stärker elektronenschiebenden ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO) $_2$ Fe-Substituenten am Tetrahedrangeüst in **6a** zurückzuführen.

Im Massenspektrum von **6a** beobachtet man den Peak des Molekül-Ions, von dem sukzessiv alle acht CO-Liganden entfernt werden. Hierauf wird ein zum Fe_2P_2 -Gerüst gehörendes Fe-Atom abgespalten.

Die Synthese des 1,3-Diphospha-2-propanon-Komplexes **7a** gelingt auf zwei Wegen. Zum einen liefert die Umsetzung von **4a** mit dem zwanzigfachen Überschuß an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nach drei Tagen **7a** als mikrokristallines, rotbraunes Pulver mit 55% Ausbeute, zum anderen ist dieses Produkt auch durch Carbonylierung des Tetrahedrans **6a** mittels $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ als CO-Quelle zugänglich (Ausb. 44%). Die diamagnetische Verbindung löst sich gut in THF, Ether, CH_2Cl_2 , mäßig in Benzol und ist in gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich. Es ist deutlich leichter löslich als das Tetrahedran **6a**, von dem es durch fraktionierende Kristallisation gut abzutrennen ist.

Ein weiteres 1,3-Diphospha-2-propanon-Derivat (**7c**) entsteht bei der Reaktion von in situ erzeugtem ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO) $_2$ Fe-P=P-C $_6$ H $_2$ (CF $_3$) $_3$ -(2,4,6) 11 mit vier Äquivalenten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Temperaturbereich von -80 bis $+20^\circ\text{C}$. Nach einem Tag bei Raumtemperatur ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar. Nach weiteren zwei Tagen kann **7c** in 25proz. Ausbeute als braunes diamagnetisches Pulver erhalten werden, das ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie **7a** besitzt. Definierte Zwischenprodukte sind im ^{31}P -NMR-Spektrum während der Reaktion nicht zu beobachten. Es ist in jedem Fall bemerkenswert, daß der Einbau von CO in die P-P-Bindung von **6a** im Gegensatz zu Vahrenkamps Carbonylierung (50 bar , CO , 80°C) unter relativ milden Bedingungen abläuft.

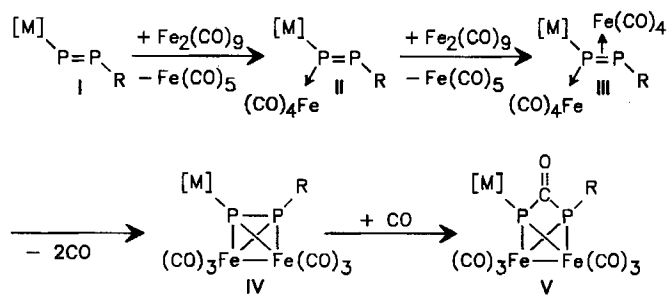


Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7a** und **7c** werden jeweils zwei Dubletts bei $\delta = 237.3$ (P_X) und 224.7 (P-tBu) ($^2J_{\text{PP}} = 40 \text{ Hz}$) (**7a**) bzw. 241.1 (P_X) und 142.5 (P-Aryl) ($^2J_{\text{PP}} = 85 \text{ Hz}$) (**7c**) registriert. Der Vergleich zu **7b** ist naheliegend [$\delta\text{P}_X = 234.2$; $\delta\text{P}_{\text{Aryl}} = 155.1$ ($d, ^2J_{\text{PP}} = 66 \text{ Hz}$)].

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **7a** und **7c** geben sich die P_2CO -Funktionen durch ein Multiplett bei $\delta = 203.2$ (**7a**) bzw. ein Doppeldublett bei $\delta = 208.2$ (**7c**) mit Kopplungskonstanten von 76.3 und 57.2 Hz zu erkennen. In der Referenzverbindung **7b** wird für diese CO-Funktion $\delta^{13}\text{C}(\text{P}_2\text{CO}) = 209.8$ (dd, $J_{\text{PC}} = 81.5, 60.2 \text{ Hz}$), in Kings Derivat A ein Triplet bei $\delta = 203.1$ ($J_{\text{PC}} = 83 \text{ Hz}$) gemessen. In **7a** findet sich für die CO-Liganden am $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Rest ein Singulett bei $\delta = 216.2$, während die Carbonylgruppen des $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Bausteins als Multiplett bei $\delta = 214.3$ gemessen werden. Die CO-Valenzschwingung der P_2CO -Funktion in **7a-c** tritt als mittelstarke Bande bei 1694 (**7a**, KBr), 1688 (**7b**, Nujol) bzw. 1669 (**7c**, KBr) auf, während die $\nu(\text{CO})$ -Banden zwischen 2060 und 1986 m (**7a** Hexan-Lösung), 2062 und 1943 (**7b**, Cyclopentan-Lösung) und 2056 und 1960 (**7c**, Hexan-Lösung) erscheinen. In Vahrenkamps Komplex B finden sich die $\nu(\text{CO})$ -Banden des $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Bausteins bei $2063-1966$ und die der verbrückenden CO-Gruppe bei 1702 cm^{-1} (Cyclohexan-Lösung) 31 .

Aus diesen und früheren experimentellen Befunden ergibt sich für das Entstehen von Verbindungen V (z. B. **7a-c**) aus metallierten Diphosphenen das in Schema 1 wiedergegebene Bild, wobei die Stabilität der Intermediate II-IV unter anderem von der Natur des Restes R abhängt. $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmente treten an das freie Elektronenpaar sowie die P=P-Bindung von I. Diphosphenkomplexe des Typs II wurden von uns, die der Klasse III von anderen 13) beschrieben. Jedoch zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO) $_2$ RuP=P-Aryl und zwei Äquivalenten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zwei intensive Dubletts bei $\delta = 394.1$ und -8.2 mit einer großen Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PP}} = 367 \text{ Hz}$. Es ist möglich, daß diese Resonanzen von $\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru-P}[\text{Fe}(\text{CO})_4]=\text{P-Aryl}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ herrühren. Als Vergleichsverbindung bietet sich $\eta^2\text{-}[\text{PhP}[\text{Fe}(\text{CO})_4]=\text{PPh}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ an: $\delta = 52.1, -34.5$ ($^1J_{\text{PP}} = 415 \text{ Hz}$) an 13 .

Schema 1



Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Fonds der Chemischen Industrie* durch ein Kekulé-Stipendium (H. S.) und Sachmittel sowie durch die *BASF AG* [$\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Spende] unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgten unter Ar und in Ar-gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. — ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO) $_2$ Fe-P(SiMe $_3$) $_2$ (I) $^{5)}$, $2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ $^{14)}$ und $t\text{C}_4\text{H}_9\text{PCL}_2$ (**2a**) $^{6)}$ wurden nach Literaturangaben hergestellt. Zur Säulenchromatographie wurde Florisil

(60–100 mesh ASTM, Merck) verwendet. Die Säulen wurden naß in Petrolether (Siedebereich 40–60°C) unter Argon gepackt. — IR: Perkin Elmer 580. — ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR: Bruker AM 270, WM 400, WP 80 SY, WM 300. Standards: ¹H- und ¹³C-NMR: internes TMS; ¹⁹F-NMR: externes CFCl₃; ³¹P-NMR: externe 85proz. H₃PO₄. — MS (EI, 70 eV): Varian MAT 311 A.

Darstellung von 4a: Zu einer Lösung von 2.54 g (6.0 mmol) **1** in 50 ml THF werden bei 20°C 0.57 g (3.0 mmol) festes **2a** gegeben. Die anfänglich tiefrote Lösung verfärbt sich innerhalb von 30 min nach orange-gelb. Ein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die vollständige Umsetzung von **2a** zum Diphosphan **3a** an [δ = -107.7 (d, ¹J_{PP} = 364 Hz, FeP_x); 196.1 (d, ¹J_{PP} = 364 Hz, P_ACl)]. Daneben wird noch das Singulett von unumgesetzten **1** bei δ = -218.5 beobachtet. Nach 2stdg. Rühren bei 20°C wird i. Vak. auf 15 ml eingengt, die THF-Lösung mit 20 ml Pentan versetzt und 10 d bei -25°C gelagert. Hierbei bildet sich ein Niederschlag. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung und Waschen des Rückstandes mit kaltem Pentan werden 0.49 g (22%) mikrokristallines, rotes **4a** erhalten.

Die vorstehende Reaktionsequenz wurde in [D₈]THF wiederholt, wo für das thermolabile **3a** folgende Parameter ermittelt wurden: ¹H-NMR: δ = 0.34 [dd, 9H, ³J_{PH} = 4.3, ⁴J_{PH} = 1.3 Hz, Si(CH₃)₃], 1.24 [dd, 9H, ³J_{PH} = 13.3, ⁴J_{PH} = 0.9 Hz, C(CH₃)₃], 1.79 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]. — ¹³C{¹H}-NMR: δ = 3.7 [dd, ²J_{PC} = 11.5, ³J_{PC} = 9.0 Hz, Si(CH₃)₃], 9.8 [d, ³J_{PC} = 6.2 Hz, C(CH₃)₃], 28.3 [dd, ²J_{PC} = 16.9, ³J_{PC} = 6.3 Hz, C(CH₃)₃], 37.5 [dd, ¹J_{PC} = 40.4, ²J_{PC} = 1.9 Hz, C(CH₃)₃], 97.3 [s, C₅(CH₃)₅], 217.4 (dd, ²J_{PC} = 24.1, ³J_{PC} = 8.5 Hz, FeCO). **3a** reagiert mit einer Halbwertszeit von ca. 1 Tag zu **4a**.

Umsetzung von 1 mit 2a im Verhältnis 1:1: Eine Lösung von 2.04 g (4.81 mmol) **1** in 30 ml THF wird bei 20°C mit 0.78 g (4.80 mmol) festem **2a** versetzt und gerührt. Nach 7 d ist **2a** nicht mehr nachweisbar, und das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt Signale bei δ = -107.7 d, 196.1 (d, ¹J_{PP} = 364 Hz) für **3a**, δ = 4.0 t, -20.0 (t, ¹J_{PP} = 171.2 Hz) für **4a**, δ = -41.8 (dd, ¹J_{PP} = 237, 195 Hz), -91.1 (dd, ¹J_{PP} = 237, 195 Hz) und -122.6 ("t", ¹J_{PP} = 195 Hz) für **5a** und δ = -218.5 für **1**. Nach 14 d ist **3a** nicht mehr nachweisbar. Aus dem Reaktionsgemisch konnte nur **4a** (0.38 g, 6%) durch fraktionierendes Kristallisieren aus Ether/Pentan bei -25°C gewonnen werden. — IR (KBr): ν̄ = 2912 cm⁻¹ m, 2016 br sst, 1964 br sst, 1623 s, 1452 m, 1378 m, 1163 s, 1014 m, 609 s-m, 574 m-s. — IR (Hexan): ν̄ = 2026 cm⁻¹, 1981 [ν(CO)] cm⁻¹. — IR (THF): ν̄ = 2020 cm⁻¹, 1976 [ν(CO)]. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.25 [br s, 18H, C(CH₃)₃], 1.39 [s, 30H, C₅(CH₃)₅]. — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9.7 [s, C₅(CH₃)₅], 29.1 [br s, C(CH₃)₃], 33.0 [br m, C(CH₃)₃], 96.1 [s, C₅(CH₃)₅], 219.3 (d, ²J_{PC} = 10.7 Hz, CO). — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -22.3 (t, ¹J_{PP} = 174 Hz, P-tBu), 0.1 (t, ¹J_{PP} = 174 Hz, P-Fe). — MS (FD): m/z (%) = 732 [M⁺].

C₃₂H₄₈Fe₂O₄P₄ (732.3) Ber. C 52.43 H 6.55 Fe 15.29
Gef. C 52.34 H 6.38 Fe 15.16

Darstellung von 6a

Weg 1: Umsetzung von 4a mit überschüssigem Fe₂(CO)₉: Eine Lösung von 0.15 g (0.2 mmol) **4a** in 5 ml THF wird mit 0.36 g (1.0 mmol) festem Fe₂(CO)₉ versetzt. Die anfänglich orangerote Reaktionslösung färbt sich schnell schwarz und wird 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der schwarze Rückstand mit 3 × 25 ml Ether extrahiert und die auf ca. 10 ml eingengte Etherphase über 2 cm Florisil filtriert. Nach Konzentrieren auf ca. 3 ml und Zugabe von 5 ml Pentan wird die Lösung 10 d bei -25°C gelagert, wobei 0.05 g (39%) **6a** als schwarze verwachsene Kristallnadeln erhalten werden.

Weg 2: Umsetzung von 1 mit 2a und Zugabe von Fe₂(CO)₉: Zu einer Lösung von 2.45 g (5.78 mmol) **1** in 50 ml THF werden bei -80°C 1.20 g (6.00 mmol) festes **2a** gegeben, und die Reaktionslösung wird über einem Zeitraum von 1 h auf Raumtemp. aufgewärmt. Dabei schlägt die Farbe der Lösung von blutrot nach orange-rot um. Es werden 6.60 g (18 mmol) festes Fe₂(CO)₉ zugesetzt. Die Reaktionslösung wird 3 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird auf Florisil chromatographiert. Mit reinem Petrolether werden zuerst Zersetzungsprodukte als gelbbraune Fraktion eluiert. Mit Petrolether/Ether (1:1) eluiert man Spuren von nicht umgesetztem **4a**. Mit reinem Ether werden hierauf Spuren von **7a** abgetrennt. Dann wird eine dunkelgrüne Fraktion gewonnen. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der erhaltene Rückstand aus Ether/Pentan (1:2) bei -25°C umkristallisiert. Ausb. 0.54 g (14%) **6a**. — IR (KBr): ν̄ = 2959 cm⁻¹ s [ν(CH)], 2036 m-st, 2013 sst, 1985 sst, 1976 st Sch, 1945 sst, 1929 st, 1913 m [ν(CO)], 1452 s, 1384 s, 1161 s, 598 m, 576 m. — IR (CH₂Cl₂): 2037 cm⁻¹ m-st, 2015 sst, 1962 sst, 1983 Sch, 1954 st, 1943 Sch, 1925 Sch [ν(CO)]. — ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 1.58 (d, 9H, ³J_{PH} = 21.8 Hz, tBu), 1.94 (s, 15H, C₅Me₅). — ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]THF): δ = 9.5 [d, ³J_{PC} = 2.6 Hz, C₅(CH₃)₅], 31.6 [d, ³J_{PC} = 6.0 Hz, C(CH₃)₃], 32.3 [dd, ³J_{PC} = 23.7, 8.0 Hz, C(CH₃)₃], 100.2 [s, C₅(CH₃)₅], 213.6 [d, ³J_{PC} = 16.1 Hz, Fe(CO)₂], 215.3 [d, ³J_{PC} = 2.0 Hz, Fe₂(CO)₆]. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/THF): δ = -88.8 (d, ¹J_{PP} = 491 Hz, PtBu), 45.3 (d, ¹J_{PP} = 491 Hz, PFe). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 646 (36) [M⁺], 590 (26) [M⁺ - 2CO], 562 (7) [M⁺ - 3CO], 506 (72) [M⁺ - 5CO], 478 (34) [M⁺ - 6CO], 450 (36) [M⁺ - 7CO], 422 (74) [M⁺ - 8CO], 366 (53) [M⁺ - 8CO - Fe].

C₂₂H₂₄Fe₃O₈P₂ (646.1) Ber. C 40.87 H 3.72 Fe 26.01
Gef. C 40.59 H 3.58 Fe 25.85

Darstellung von 7a

Weg 1: Umsetzung von 6a mit Fe₂(CO)₉: Zu einer Lösung von 0.25 g (0.39 mmol) **6a** in 20 ml THF werden 0.22 g (0.59 mmol, 1.5 Äquiv.) Fe₂(CO)₉ gegeben, und die Reaktionslösung wird 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand mit 3 × 25 ml Ether extrahiert, der Extrakt über 2 cm Florisil filtriert und zur Trockene eingengt. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Ether/Pentan (1:2) bei -25°C (3 d) werden 0.11 g (44%) **7a** als mikrokristallines, rotbraunes Pulver erhalten.

Weg 2: Umsetzung von 4a mit überschüssigem Fe₂(CO)₉: Eine Lösung von 0.20 g (0.27 mmol) **4a** in 20 ml THF wird mit 1.97 g (5.4 mmol) Fe₂(CO)₉ versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung wie unter Weg 1 beschrieben ergibt 0.10 g (55%) **7a**. — IR (KBr): ν̄ = 2057 cm⁻¹ st br, 2014 sst br, 1979 st-st br [ν(CO)_{term}], 1694 m [ν(C=O)_{acyl}], 1618 s, 1377 s, 1280 m-st, 1191 st, 1149 m-st, 681 s, 610 m, 575 m. — IR (n-Hexan): 2060 cm⁻¹ st, 2027 sst, 2017 st, 1999 m-st, 1986 m-st [ν(CO)_{term}], 1699 m [ν(C=O)_{acyl}]. — IR (THF): 2055 cm⁻¹ st, 2022 sst, 2011 sst, 1978 st [ν(CO)_{term}], 1695 m [ν(C=O)_{acyl}]. — ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 1.60 (d, br, 9H, ³J_{PH} = 16.4 Hz, tBu), 1.99 (s, 15H, C₅Me₅). — ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]THF): δ = 9.7 [d, ³J_{PC} = 8.1 Hz, C₅(CH₃)₅], 31.6 [s, br, C(CH₃)₃], 34.0 [m, br, C(CH₃)₃], 99.9 [s, C₅(CH₃)₅], 203.2 [m, br, PC(=O)P], 214.3 (m, Fe(CO)₂), 216.2 [s, br, Fe₂(CO)₆]. — ³¹P{¹H}-NMR ([D₈]THF): δ = 223.5 (d, ¹J_{PP} = 40 Hz, PtBu), 234.2 (d, ¹J_{PP} = 40 Hz, PFe).

C₂₃H₂₄Fe₃O₉P₂ (673.9) Ber. C 40.95 H 3.56 Fe 24.93
Gef. C 40.82 H 3.43 Fe 24.73

Darstellung von 7c: Eine Lösung von 2.9 mmol in situ dargestelltem (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeP=PC₆H₂(CF₃)₃-(2,4,6) [aus 1.23 g **1** und 1.11 g 2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂PCl₂] wird bei -80°C mit 4.40 g (12.0

mmol) festem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und während 3 h auf 20°C aufgewärmt (^{31}P -NMR-Kontrolle). Nach 3 d bei Raumtemp. wird analog zur Synthese von **7a** aufgearbeitet. Umkristallisieren des Filterkuchens aus THF/Ether (1:3) bei -25°C liefert 0.65 g (25%) **7c** als mikrokristallines rotbraunes Pulver. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$ s-m, 2912 s-m, 2862 s $[\nu(\text{CH})]$, 2052 m br, 2012 sst br, 1967 sst br $[\nu(\text{CO})_{\text{term.}}]$, 1669 m $[\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{acyl}}]$, 1457 m, 1381 m, 1025 m-st, 592 st-sst, 575 st-sst. — IR (Hexan): 2056 cm^{-1} st, 2052 st, 2019 sst br, 2006 m-st, 2000 st, 1973 st, 1960 st $[\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{term.}}]$, $[\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$ nicht lokalisiert]. — IR (THF): 2054 cm^{-1} m-st, 2047 st, 2017 sst br, 1998 st br, 1967 st br $[\nu(\text{CO})_{\text{term.}}]$, $[\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$ nicht lokalisiert]. — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ THF): $\delta = 2.05$ (s, 15H, C_5Me_5), 8.63 (s, 2H, *m*-H-Aryl). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ THF): $\delta = 9.6$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 100.2 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 123.3 (q, $J_{\text{CF}} = 275$ Hz, *o*- CF_3), 123.4 (q, $J_{\text{CF}} = 267$ Hz, *p*- CF_3), 129.0 (br s, *m*-C-Aryl), 133.8 (q, $J_{\text{CF}} = 33.1$ Hz, *p*-C-Aryl), 137.6 (br q, $J_{\text{CF}} = 32.7$ Hz, *o*-C-Aryl), C-1 Aryl nicht lokalisiert, 208.2 [dd, $J_{\text{PC}} = 76.3, 52.2$ Hz, $\text{PC}(\text{O})\text{P}$], 212.4 [d, $J_{\text{PC}} = 14.0$ Hz, $\text{Fe}(\text{CO})_2$], 214.4–215.5 [br m, $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$]. — $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -64.29$ (s, 3 F, *p*- CF_3), -52.92 (d, 6 F, 9.1 Hz, *o*- CF_3). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 142.5$ (d, $J_{\text{PP}} = 85$ Hz, *P*-Aryl), 241.1 (d, $J_{\text{PP}} = 85$ Hz, *PFe*). — MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 898 (1) [M^+], 869 (4) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{H}$], 813 (23) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{H}$], 785 (4) [$\text{M}^+ - 4\text{CO} - \text{H}$], 775 (2) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{H}$]. $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{F}_9\text{Fe}_3\text{O}_3\text{P}_2$ (897.9) Ber. C 37.42 H 1.89 Fe 18.71 Gef. C 36.82 H 2.93 Fe 18.11

CAS-Registry-Nummern

1: 96013-20-6 / **2a**: 25979-07-1 / **3a**: 128923-78-4 / **4a**: 128923-79-5 / **5a**: 128923-82-0 / **6a**: 128949-78-0 / **7a**: 128923-80-8 / **7c**: 128923-81-9 / ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO) $_2\text{FeP}=\text{PC}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3$: 126504-13-0 / 2,4,6-(CF_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$: 124927-08-8 / $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 15321-51-4

- ¹⁾ XIX. Mitteilung: L. Weber, H. Schumann, R. Boese, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1779.
- ²⁾ ^{2a)} R. B. King, F.-J. Wu, N. D. Sadanani, E. M. Holt, *Inorg. Chem.* **24** (1984) 4449. — ^{2b)} R. B. King, F.-J. Wu, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2384. — ^{2c)} R. B. King, F.-J. Wu, E. M. Holt, *J. Organomet. Chem.* **383** (1990) 295.
- ³⁾ R. Lal De, D. Wolters, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 283.
- ⁴⁾ L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1421.
- ⁵⁾ L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1193.
- ⁶⁾ K. Sasse, *Organische Phosphorverbindungen*. Teil 1, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. XII/1, S. 308 ff, G. Thieme Verlag 1963.
- ⁷⁾ ^{7a)} G. Fritz, H. Fleischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **570** (1989) 67. — ^{7b)} P. Jutzl, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) C6. — ^{7c)} A. H. Cowley, P. C. Knüppel, C. M. Nunn, *Organometallics* **8** (1989) 2490. — ^{7d)} L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, E. O. Klebanskii, S. V. Iksanova, *Zh. Obshch. Khim* **55** (1985) 1867; *J. Gen. Chem. USSR* (Engl. Transl.) **55** (1985) 1659. — ^{7e)} T. Busch, W. W. Schoeller, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 4334. — ^{7f)} H. Westermann, *Dissertation*, Univ. Bielefeld, 1989.
- ⁸⁾ L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 45.
- ⁹⁾ P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* **122** (1976) 281.
- ¹⁰⁾ L. Weber, G. Meine, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 774.
- ¹¹⁾ L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **121** (1988) 583.
- ¹²⁾ H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* **95** (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 154.
- ¹³⁾ R. Matthieu, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, S. Attali, M. Sanchez, *Organometallics* **5** (1986) 1914.
- ¹⁴⁾ M. Scholz, H. W. Roesky, D. Stalke, K. Keller, F. T. Edelman, *J. Organomet. Chem.* **366** (1989) 73.

[191/90]