

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, XX¹⁾

Synthese und Eigenschaften des Tetrahedrans

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

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

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 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}-\text{PtBu}] \text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**6a**) and the 1,3-diphospha-2-propanone derivative $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FePC}(\text{O})-\text{P}-t\text{Bu}] \text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**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 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

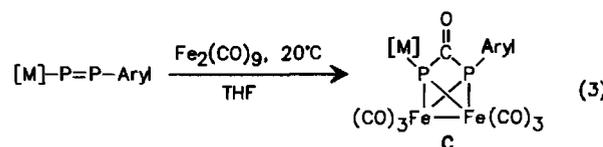
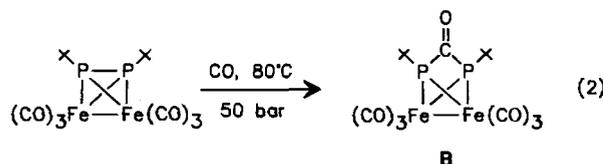
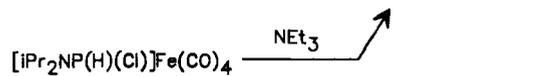
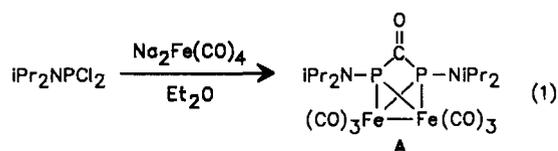
Vor kurzem wurde von King et al.²⁾, Vahrenkamp et al.³⁾ und uns⁴⁾ nahezu gleichzeitig über Synthese und Struktur von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplexen mit 1,3-Diphospha-2-propanon-Liganden berichtet (Gl. 1–3).

Wir stellen hier zwei weitere Vertreter dieser Komplexklasse vor, die wir bei der Suche nach neuen Diphosphenylnkomplexen 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 Diphosphenylnkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{PtBu}$. 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.

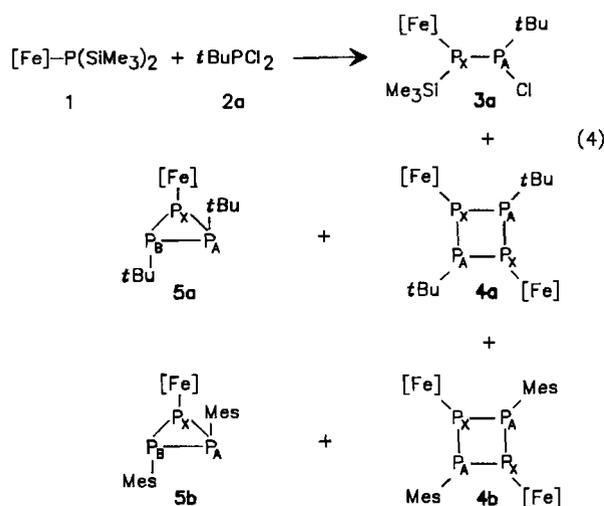
Unsymmetrisch substituierte Diphosphane, die sowohl Cl- als auch SiMe_3 -Substituenten an jeweils einem der beiden Phosphorzentren tragen, sind aufgrund der bevorzugten Me_3SiCl -Eliminierung labil und stellen in Abhängigkeit von den anderen Substituenten Zwischenstufen auf dem Weg zu Diphosphenen und 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 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}_X-\text{P}_A t\text{Bu}]_2$ (**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



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

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

$\delta P_X = -41.8$ (dd, $^1J_{AX} = 237$, $^1J_{BX} = 195$ Hz), $\delta P_A = -91.1$ (dd, $^1J_{AX} = 237$, $^1J_{AB} = 195$ Hz) und $\delta P_B = -122.6$ (t, $J_{AB} \approx J_{BX} \approx 195$ Hz) werden vom Cyclotriphosphan **5a** verursacht. Hier basiert die Zuordnung auf dem Vergleich mit dem metallierten Cyclotriphosphan **5b** mit $\delta P_X = -7.19$ (dd, $^1J_{AX} = 236.7$, $^1J_{BX} = 175.8$ Hz); $\delta P_A = -94.51$ (dd, $^1J_{AX} = 236.7$, $^1J_{AB} = 199.1$ Hz), $\delta P_C = -144.15$ (dd, $^1J_{CX} = 175.8$, $^1J_{AB} = 199.1$ Hz)⁸⁾.



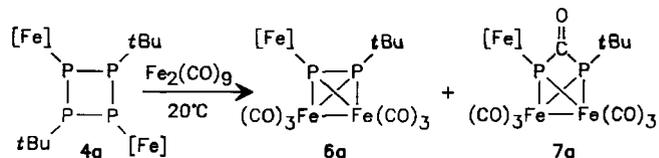
Nach 14-tägiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur sind die Resonanzen von **3a** nicht mehr zu registrieren.

Führt man die Umsetzung von **2a** mit der doppelt molaren Menge an **1** durch, so ist das Organodichlorphosphan bereits nach 30 Minuten verbraucht. Neben unumgesetzten **1** ist **3a** als einziges phosphorhaltiges Produkt ³¹P-NMR-spektroskopisch nachzuweisen.

Versuche, das metallorganisch-substituierte Diphosphan **3a** mittels Kristallisation zu isolieren, führen bereits bei der Konzentrierung der Reaktionslösung, spätestens aber nach einigen Tagen in Lösung zur vollständigen Cyclokondensation, wobei **4a** als mikrokristalliner roter Feststoff mit 22% Ausbeute entsteht. Obwohl diese Verbindung in der Reaktionslösung offenbar längere Zeit stabil ist, zersetzen sich reine Präparate in THF rasch. In Benzol ist die Verbindung nur mäßig, aber unzersetzt löslich. Die Wiederholung dieser Reaktion in [D₈]THF ermöglichte die Charakterisierung des thermolabilen **3a** durch ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten. Es ist bemerkenswert, daß von **3a** nur ein Diastereoisomeres gefunden wird. Das Auftreten der Me₃Si-Signale [$\delta = 0.34$ (dd, 9H, $^3J_{\text{PH}} = 13.3$, $^4J_{\text{PH}} = 0.9$ Hz)] als Doppeldubletts im ¹H-NMR-Spektrum ist mit dem Strukturvorschlag im Einklang. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum werden die ¹³C-Kerne der Me₃Si-Funktion ebenfalls als Doppeldubletts [$\delta = 3.7$ (dd, $^2J_{\text{PC}} = 11.5$, $^3J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz)] registriert. Die Kopplung mit zwei magnetisch nicht äquivalenten P-Atomen führt bei den Signalen für die primären und quartären C-Atome der *tert*-Butylgruppe ebenfalls zu Doppeldubletts bei $\delta = 28.3$ ($^2J_{\text{PC}} = 16.9$, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz) bzw. 37.5 ($^1J_{\text{PC}} = 40.4$, $^2J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz). Die Beobachtung von zwei Triplets im ³¹P-NMR-Spektrum von **4a** deutet auf die C_s-Symmetrie des Moleküls mit einer *all-*

trans-Orientierung der Substituenten am P₄-Ring hin. Die Metallkomplex-Fragmente befinden sich dabei wie in **4b**⁸⁾ in den 1,3-Positionen.

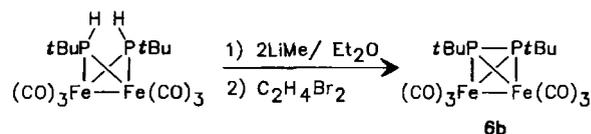
Die Umsetzung von **4a** mit überschüssigem Fe₂(CO)₉ liefert ein Gemisch des Tetrahedrans **6a** und des 1,3-Diphospha-2-propanons **7a**, wobei der Anteil an **7a** mit fortschreitender Reaktionszeit wächst.



Komplex **6a** wird in Form schwarzer verwachsener Kristallnadeln in 39proz. Ausbeute erhalten. Nur geringere Ausbeuten (14%) an **6a** werden erzielt, wenn das Gemisch von **1** und **2** nach einer Stunde mit der doppelt molaren Menge Fe₂(CO)₉ versetzt und drei Tage gerührt wird. Es ist denkbar, daß hierbei auch das Diphosphan **3a** komplexiert und unter Umgehung der Zwischenverbindung **4a** das Tetrahedran gebildet wird. Hierfür wäre dann das Addukt ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂Fe-P[Fe(CO)₄]=PtBu als Intermediat zu postulieren. Es konnte jedoch ³¹P-NMR-spektroskopisch nicht sicher beobachtet werden, wenngleich analoge Verbindungen wie ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂Fe-P[Fe(CO)₄]=PAryl als Zwischenprodukte bei der Reaktion gemäß Gl. (3) zweifelsfrei zu identifizieren sind⁴⁾. Die Überführung eines Cyclotetra-phosphans in einem Diphosphen-Komplex ist selten. So berichten Elmes et al. über die Synthese von Pt(PPh₃)₂($\eta^2\text{-F}_5\text{C}_6\text{P}=\text{PC}_6\text{F}_5$) aus [PC₆F₅]₄ und Pt(PPh₃)₃⁹⁾.

Verbindung **6a** ist das erste Beispiel eines isolierten Komplexes, in dem ein Übergangsmetall-substituiertes Diphosphen als η^2 -4-Elektronen-Ligand fungiert. Bisher waren nur Carbonylmetall-Komplexe bekannt, in denen 16-Elektronenfragmente wie Ni(CO)₃¹⁰⁾, Fe(CO)₄⁴⁾ oder Cr(CO)₅¹¹⁾ mit dem Diphosphenylkomplex über das freie Elektronenpaar des metallierten P-Atoms verknüpft waren.

Vahrenkamp et al. gelang die Synthese des symmetrischen Tetrahedrans **6b** durch Metallierung und darauffolgender Oxidation eines doppelt *t*Bu-PH-verbrückten Zweikernkomplexes¹²⁾.



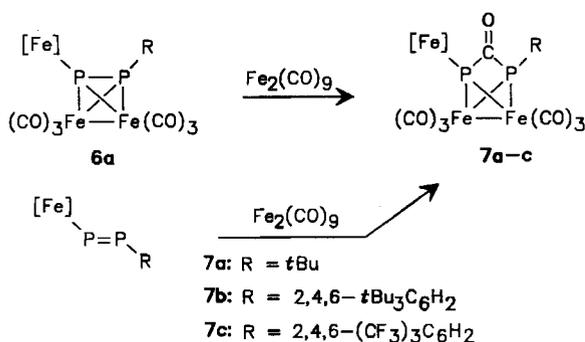
Im ³¹P{¹H}-Spektrum von **6a** finden sich zwei Dubletts bei $\delta = 45.3$ und -87.1 mit einer Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PP}} = 490$ Hz, die wir dem metallierten bzw. *tert*-Butyl-substituierten Phosphoratomen zuordnen. Ein Dublett bei $\delta = 213.6$ ($^2J_{\text{PC}} = 16.1$ Hz) im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **6a** rührt von den CO-Liganden an der Fe(CO)₂Cp*-Einheit her, während für die CO-Gruppen der Fe₂(CO)₆-Einheit ein Dublett bei $\delta = 215.3$ ($J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz) gemessen wird.

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 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ -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 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3-(2,4,6)^{11}$ 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.

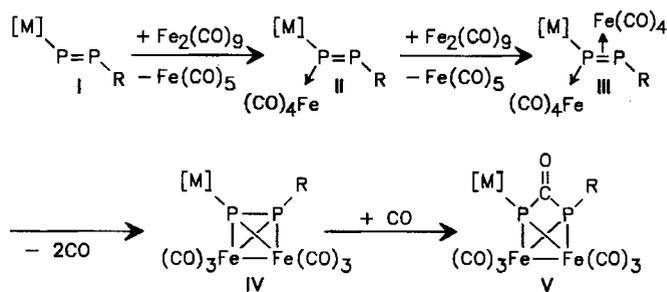


Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7a** und **7c** werden jeweils zwei Dubletts bei $\delta = 237.3$ (P_X) und 224.7 ($\text{P}-t\text{Bu}$) ($^2J_{\text{PP}} = 40 \text{ Hz}$) (**7a**) bzw. 241.1 (P_X) und 142.5 ($\text{P}-\text{Aryl}$) ($^2J_{\text{PP}} = 85 \text{ Hz}$) (**7c**) 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)⁹.

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 anderen¹³ beschrieben. Jedoch zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuP}=\text{PAryl}$ 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 $\eta^2-[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{P}[\text{Fe}(\text{CO})_4]=\text{P-Aryl}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ herrühren. Als Vergleichsverbindung bietet sich $\eta^2-[\text{PhP}[\text{Fe}(\text{CO})_4]=\text{PPh}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ an: $\delta = 52.1, -34.5$ ($^1J_{\text{PP}} = 415 \text{ Hz}$) an¹³.

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. — $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**)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 orangegeb. 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 orangefarbene 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 eingengente 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 orangefarben 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]