

Synthese und Reaktivität von Übergangsmetall-substituierten Phosphanen, Arsanen und Stibanen [1] LVII. [☆] Oxidation tertiärer und sekundärer Metallo-phosphate von Eisen und Wolfram mit Dimethyldioxiran

Wolfgang Malisch ^{a,*}, Kathrin Hindahl ^a, Klaus Grün ^a, Waldemar Adam ^b, Frank Prechtl ^b,
William S. Sheldrick ^c

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

^b Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

^c Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhruniversität Bochum, Universitätsstr. 150, D-44780 Bochum, Germany

Eingegangen den 8. Mai 1995

Abstract

The reaction of the metallo-phosphines $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{L})\text{W}-\text{PR}_2$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{PR}_2 = \text{P}(\text{tBu})_2$ (**2a**), $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ (**2b**), $\text{P}(\text{H})\text{Mes}$ (**2c**), $\text{P}(\text{Me})\text{Mes}$ (**2d**); $\text{L} = \text{Me}_3\text{P}$, $\text{PR}_2 = \text{PPh}_2$ (**2e**)) and $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{PR}_2$ ($\text{PR}_2 = \text{P}(\text{tBu})_2$ (**4a**), $\text{P}(\text{tBu})(\text{tPr})$ (**4b**)) with dimethyldioxirane leads to the corresponding metallo-phosphineoxides $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{L})\text{W}-\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ (**3a–3e**) and $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ (**5a**, **5b**). The structure of $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{P}(\text{O})(o\text{-Tol})_2$ (**3b**) is determined by X-ray analysis.

Keywords: Tungsten; Phosphine; Metallo-phosphineoxides; Crystal structure

1. Einleitung

Metallo-phosphate, trivalente Phosphorverbindungen mit σ -gebundener Übergangsmetallgruppierung zeigen eine hohe Reaktionsvielfalt, deren bevorzugtes Resultat die Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor ist [2]. Sie läßt sich aufgrund des hohen Elektronendonormögens des Übergangsmetalls in der Regel deutlich leichter verwirklichen als bei Triorganophosphanen. Ein derartiger Nachweis wurde im Zusammenhang mit Oxidationsreaktionen bislang in erster Linie für die schweren Chalkogene Schwefel und Selen erbracht [2a–2c,2g], gilt im Prinzip aber auch für die Anlagerung von Sauerstoff, was anhand von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{O})(\text{CF}_3)_2$ [3a] und $\text{Cp}(\text{ON})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Re}-\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl) [3b] belegt ist, die aus der Oxygenierung der entsprechenden Metallo-phosphate mit Stickstoff-

monoxid bzw. PhIO resultieren. Ein spezielles Beispiel stellt die selektive Oxidation des μ^3 -koordinierten Phosphoratoms der quadratisch-pyramidalen Clusterverbindung $\{[(\eta^5\text{-C}_5(\text{tPr})_4\text{H})\text{Ni}]_2[(\text{OC})_4\text{W}](\mu^3\text{-P})_2\}$ mit Bis(trimethylsilyl)peroxid [4] dar. Eine weitere Möglichkeit zur Metallo-phosphanoxidsynthese ist mit der metallorganischen Arbuzov-Reaktion [5] gegeben, die z. B. im Falle der Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Cl}$ mit $\text{P}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) ein Gemisch von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]$ und $\text{Cp}(\text{OC})[(\text{P}(\text{OR})_3)\text{Fe}-[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]$ liefert [5c].

Im folgenden wird eine neue Methode zur Darstellung von Metallo-phosphanoxiden vorgestellt, bei der das Sauerstoffübertragungsreagenz Dimethyldioxiran Verwendung findet, das sich in der organischen Synthese als mildes und selektives Oxidationsmittel bewährt hat [6a–6c]. Inzwischen existieren mit der selektiven Oxidation von Ferrio- und Ruthenio-hydridosilanen zu Silanolen des Typs $\text{Cp}(\text{OC})(\text{L})\text{M}-\text{SiR}_2\text{OH}$ [7] ($\text{M} = \text{Fe}$, Ru ; $\text{L} = \text{CO}$, Me_3P) und der Darstellung von $\text{Cp}^*(\text{OC})_3\text{W}-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_x\text{Ph}$ ($x = 1, 2$) aus dem

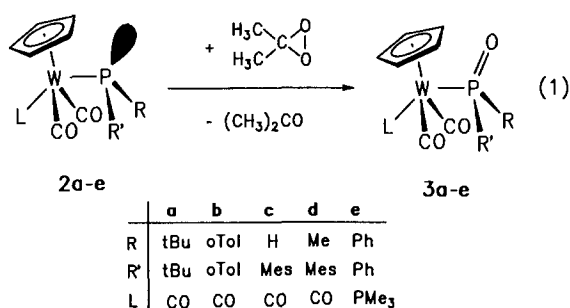
[☆] LVI. Mitteilung siehe Ref. [1].

* Corresponding author.

entsprechendem Thiolatkomplex [8] auch in der metallorganischen Chemie erste vielversprechende Ergebnisse.

2. Eigene Ergebnisse

Als leicht zugängliche Ausgangssysteme für die Oxygenierungsreaktionen kommen die Wolframio-phosphane **2a–2e** [2d,9a,9b] zum Einsatz. Ihre Umsetzung mit Dimethyldioxiran in Aceton bei -78°C führt in Minutenfrist zu den entsprechenden Wolframio-phosphanoxiden **3a–3e**, die in Form beiger Feststoffe isoliert werden (Gl. (1)). Entsprechendes gilt für die Bildung des PH-funktionellen Phosphanoxids **3c**, für das darüberhinaus eine Insertion von Sauerstoff in die PH-Bindung denkbar ist. Die Realisierung dieses Prozesses wird gegenwärtig untersucht. Die Löslichkeit von **3a–3e** ist gegenüber der der Ausgangs-Metallo-phosphane deutlich verringert. So findet man in aromatischen Solventien eine gute, in Pentan eine nur mäßige Löslichkeit. Die Stabilität von **3a–3e** in Substanz erlaubt bei -20°C unter Inertgasatmosphäre wochenlanges Lagern.

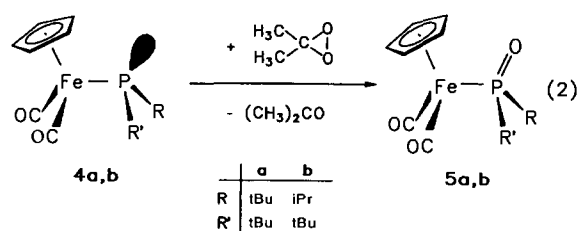


Als entscheidender Vorteil des Dimethyldioxiran-Verfahrens ist hervorzuheben, daß es auch die Oxide nicht isolierbarer Metallo-phosphane zugänglich macht. Ein erstes Beispiel liefert das Wolframio-bis(tert-butyl)phosphan **2a**, welches bereits bei -78°C Decarbonylierung zum Phosphenium-Komplex $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(\text{tBu})_2$ erfährt [10]. Zur Gewinnung des korrespondierenden Wolframio-bis(tert-butyl)phosphanoxids **3a** wird die Komplexsalz-Vorstufe $[\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}=\text{P}(\text{tBu})_2\text{H}]\text{BF}_4$ (**1**), die bei -78°C keine Reaktion mit Dimethyldioxiran zeigt, zusammen mit dem Oxidationsmittel in Aceton vorgelegt und bei dieser Temperatur die zur Deprotonierung von **2a** notwendige Menge 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) zugegeben. Entstehendes Wolframio-phosphan **2a** wird offenbar sofort in das korrespondierende Phosphanoxid **3a** überführt, das auch nach chromatographischer Reinigung nicht vollständig frei von Spuren eines phosphorhaltigen Nebenprodukts vorliegt. Seine Konstitution läßt sich aber wie auch die von **2b–2e** zweifelsfrei anhand

der spektroskopischen Daten belegen. So weisen die ^{31}P -NMR-Resonanzen von **3a–3e** verglichen mit den Edukten **2b–2e** eine signifikante Tieffeldverschiebung von 105–182 ppm auf [2d,9a,9b]. Die Beanspruchung des nichtbindenden Elektronenpaares von **2a–2e** durch den Sauerstoff ruft eine Erhöhung des s-Charakters der Metall-Phosphor-Bindung hervor [11a,11b], wofür die $^1J(\text{WP})$ -Kopplung von **3a, 3b** mit ca. 150 Hz einen eindeutigen Beleg liefert. Sie ist vergleichbar mit der von Wolframiothiophosphoranen und gegenüber der von **2b–2d** um ca. 100 Hz erhöht [9a,9b]. Im Falle von **3c** ist das im ^1H -NMR-Spektrum bei 9.28 ppm mit einer $^1J(\text{PH})$ -Kopplung von 419.2 Hz auftretende PH-Proton strukturbeweisend [12]. Es zeigt im Vergleich zum sekundären Phosphan **2c** eine Tieffeldverschiebung von 3.5 ppm und besitzt eine Kopplungskonstante mit dem doppelten Betrag [9b], was in Übereinstimmung mit einer Koordinationszahlerhöhung am Phosphor infolge Sauerstoffanlagerung ist.

Die IR-Lösungsspektren von **3a–3d** zeigen im Einklang mit der lokalen C_s -Symmetrie drei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Rassen $2A' + A''$ [13]. Diese sind aufgrund der verminderten Ladungsdichte am Metallzentrum im Vergleich zu **2a–2d** um $15\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ hochfrequent verschoben. Beim Me_3P -substituierten Komplex **3e** weist das Intensitätsverhältnis der $\nu(\text{CO})$ -Banden auf eine *trans*-Anordnung der CO-Liganden hin [14]. Die PO-Valenzschwingungsbanden der Komplexe **3** liegen mit $1032\text{--}1122\text{ cm}^{-1}$ im erwarteten Bereich [2,4].

Einen ersten Anhaltspunkt bezüglich der Anwendungsbreite der Oxidationsreaktion vermittelt die zu Gl. (1) analoge Umsetzung der Ferrio-phosphane **4a, 4b** [9c], deren Metallfragment aufgrund der geringeren Zahl von CO-Liganden im Vergleich zu dem von **2a–2d** als elektronenreicher einzustufen ist. Auch in diesem Fall erfolgt eine kontrollierte Anlagerung des Sauerstoffs am Phosphor unter Bildung der Ferriphosphanoxide **5a, 5b**, ohne daß das Eisenfragment oxidativen Abbau erfährt (Gl. (2)).



Im IR-Spektrum findet man aufgrund der durch die sperrigen Alkylreste am Phosphor hervorgerufenen gehinderten Rotation um die Fe-P-Bindung drei bzw. vier $\nu(\text{CO})$ -Banden, die für das Vorliegen von zwei Konformeren sprechen [15].

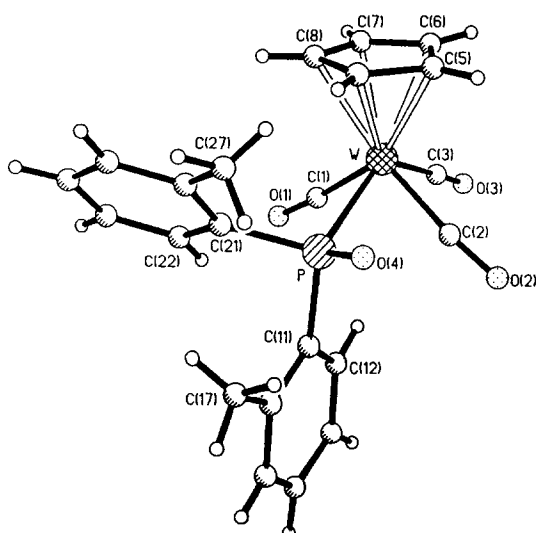


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{P}(\text{O})(o\text{-Tol})_2$ (**3b**) [16]. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: W–P 2.571(8), W'–P' 2.589(9), W–C1 1.92(3), W'–C' 1.93(4), W–C2 1.94(3), W'–C2' 1.95(3), W–C3 2.04(3), W'–C3' 2.03(3), C1–O1 1.18(4), C1'–O1' 1.17(5), C2–O2 1.17(4), C2'–O2' 1.17(3), C3–O3 1.14(4), C3'–O3' 1.14(4), P–O4 1.49(2), P'–O4' 1.46(2), P–C11 1.80(2), P'–C11' 1.88(3), P–C21 1.84(3), P'–C21' 1.84(3); P–W–C1 82.8(8), P'–W'–C1' 72.3(13), P–W–C2 70.2(11), P'–W'–C2' 81.4(10), P–W–C3 132.4(8), P'–W'–C3' 130.6(9), C1–W–C2 109.3(14), C1'–W'–C2' 110.9(15), W–P–O4 108.7(8), W'–P'–O4' 108.8(8), W–P–C11 117.9(9), W'–P'–C11' 110.2(9), W–P–C21 109.7(9), W'–P'–C21' 115.0(9), O4–P–C11 106.6(12), O4'–P'–C11' 113.0(11), O4–P–C21 114.4(13), O4'–P'–C21' 108.9(13), C11–P–C21 99.5(12), C11'–P'–C21' 100.8(12).

3. Röntgenstrukturanalyse von **3b** [16*]

Im Kristall von **3b** finden sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Liganden am Metallzentrum bilden eine pseudo-quadratisch-monopyramidale Koordination aus. Der Cyclopentadienylrest nimmt dabei die axiale Position ein. Der W–C1/C2 Abstand der zum Phosphoratom *cis*-ständigen CO-Liganden ist gegenüber dem zum *trans*-ständigen CO-Liganden (W–C3) geringfügig verkürzt. Mit $327.3^\circ/326.2^\circ$ ist die Summe der mit den *ortho*-Tolylgruppen und dem Metallfragment gebildeten Winkel am Phosphoratom von **3b** gegenüber der bei einer idealen Tetraederanordnung nur wenig verkleinert. Die Wolfram–Phosphor-Bindung von **3b** ist mit 2.571 Å gegenüber der Summe der kovalenten Atomradien ($d(\text{W}-\text{P}) = 2.65 \text{ Å}$) verkürzt [17]. Die PO-Einheit, deren Bindungslänge 1.487/1.458 Å beträgt, besitzt Doppelbindungscharakter [18].

Die hier vorgestellte Synthese von Metallo-phosphanoxiden aus den korrespondierenden Metallo-phosphanen durch Oxidation mit Dimethyldioxiran zeichnet sich durch eine hohe Selektivität aus. Außerdem deutet sich eine hohe Variationsbreite bezüglich der einsetzbaren Metallfragmente an, was es durch weitere Beispiele zu belegen gilt. Von Interesse im Zusammenhang mit

weiterführenden Untersuchungen ist die Überprüfung der selektiven Oxidation von Übergangsmetallierten Phosphanen, die wie das sekundäre Metallo-phosphan $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{P}(\text{H})\text{Mes}$ dieser Arbeit funktionelle Gruppen am Phosphor tragen.

4. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. ^1H -NMR: Bruker AC 200 und Bruker AMX 400 (chem. Verschiebung bez. auf das jeweilige Solvens als Standard). ^{13}C -NMR: Bruker AC 200 und Bruker AMX 400 (chemische Verschiebung bez. auf das jeweilige Solvens als Standard). ^{31}P -NMR: Jeol FX 90 Q und Bruker AMX 400 (H_3PO_4 ext.). IR: Gitterspektrometer Perkin Elmer, Modell 283. DTA: Du Pont, Thermal Analysis System. Ausgangsverbindungen: Dimethyldioxiran [19], $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{PPh}_2$ [2a] und $[\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{P}(\text{H})(t\text{-Bu})_2]\text{BF}_4$ (**1**) [20] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

4.1. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]di-(*tert*-butyl)phosphanoxid (**3a**)

Ein Gemisch aus 100 mg (0.177 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{P}(\text{H})(t\text{-Bu})_2]\text{BF}_4$ (**1**) und 14 mg (0.194 mmol) Dimethyldioxiran in 10 ml Toluol wird zusammen bei -78°C vorgelegt und mit 27 mg (0.177 mmol) DBU in 0.88 ml Toluol vereinigt. Nach 5 min Rühren bei -78°C wird auf Raumtemperatur erwärmt, Unlösliches abgetrennt und das gelbe Filtrat i.Vak. bis zur Trockne eingeeengt. Das verbleibende gelbe Öl enthält **3a** neben einer nicht aufgeklärten, phosphorhaltigen Verbindung ($\delta^{31}\text{P} = 64.1 \text{ ppm}$). Eine Abtrennung dieser Nebenprodukte gelingt weder durch Tieftemperaturkristallisation aus Toluol/Pentan (1:1) noch durch Säulenchromatographie [Säule $10 \times 10 \text{ cm}$, Kieselgel, Toluol/ CH_2Cl_2 (1:1–1:10) bzw. Toluol/Aceton (1:1–1:10)]. ^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.32$ (s, 5H, H_5C_5); 1.21 (d, $^3J(\text{PCCH}) = 13.8 \text{ Hz}$, 18H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$). ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 101.6$ ($^1J(\text{WP}) = 156.3 \text{ Hz}$). IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 2018$ (s), 1941 (vs), 1921 (vs) cm^{-1} .

4.2. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]-bis-(2-methylphenyl)phosphanoxid (**3b**)

Eine Lösung von 141 mg (0.258 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{P}(o\text{-Tol})_2$ (**2b**) in 10 ml Aceton wird bei -78°C unter Lichtausschluss mit 21 mg (0.84 mmol) Dimethyldioxiran in 3.2 ml Aceton versetzt. Man beobachtet einen Farbumschlag der Reaktionslösung von tieforange nach fleischfarben. Nach 10 min Rühren bei -78°C wird das

Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der ölige Rückstand in 2 ml Toluol aufgenommen und **3b** durch langsame Zugabe von 20 ml Petrolether gefällt, abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Zusätzliche Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie {Säule 6×1 cm, sil. Kieselgel, 1. rote Fraktion, CH_2Cl_2 /Toluol, (steigendes Verhältnis 0:1–10:1), $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-H}$ } Die zweite orangefarbene Zone [Aceton/Toluol (10:1)] liefert nach Trocknen i.Vak. analysenreines **3b**. Ausb. 101 mg (69%). Beiger, mikrokristalliner Feststoff. Schmp. 80°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.69\text{--}7.63$ (m, 2H, C_6H_4); $7.01\text{--}6.89$ (m, C_6H_4); 4.92 (s, 5H, H_5C_5); 1.86 (s, 6H, H_3C). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 223.30$ (d, $^2J(\text{PWC}) = 6.1$ Hz, *trans*-CO); 218.07 (d, $^2J(\text{PWC}) = 24.5$ Hz, *cis*-CO); 143.30 (d, $^1J(\text{PC}) = 55.0$ Hz, C-1); 140.73 (d, $^2J(\text{PCC}) = 4.9$ Hz, C-2); 132.69 (s, C-4); 132.50 (d, $\text{H}^3J(\text{PCCC}) = 8.5$ Hz, C-3); 130.22 (d, $\text{H}^3J(\text{PCCC}) = 2.6$ Hz, C-5); 125.22 (d, $\text{H}^2J(\text{PCC}) = 12.9$ Hz, C-6); 93.80 (s, C_5H_5); 21.31 (d, $^3J(\text{PCCC}) = 2.9$ Hz, CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 67.44$ ($^1J(\text{WP}) = 154.4$ Hz). IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 2018$ (s), 1947 (s), 1925 (vs) cm^{-1} . IR (Aceton): $\nu(\text{CO}) = 2019$ (s), 1936 (sh), 1928 (vs); $\nu(\text{PO}) = 1053$ (w, br) cm^{-1} . $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{PW}$ (562.2): ber. C, 47.00; H, 3.41; gef. C, 46.61; H, 3.39%.

4.3. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]-(hydrido)(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphanoxid (**3c**)

Eine Lösung von 238 mg (0.492 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W-P(H)Mes}$ (**2c**) in 10 ml Aceton wird unter Lichtausschluß bei -78°C mit 36 mg (0.492 mmol) Dimethyldioxiran in 6.4 ml Aceton versetzt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von orange nach hellgelb ändert. Nach 2 min Rühren bei -78°C wird das Lösungsmittel i.Vak. bis auf 1 ml entfernt, **3c** durch Zugabe von 5 ml Pentan gefällt, abgetrennt, zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 216 mg (88%). Beiger, mikrokristalliner Feststoff. Schmp. 57°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.28$ (d, $^1J(\text{PH}) = 419.2$ Hz, 1H, PH); 6.65 (d, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.6$ Hz, 2H, 3-H, 5-H); 5.02 (s, 5H, H_5C_5); 2.47 (s, 6H, 2/6- H_3C); 2.05 (s, 3H, 4- H_3C). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 220.93$ (s, *trans*-CO); 218.24 (d, $^2J(\text{PWC}) = 10.4$ Hz, *cis*-CO); 215.47 (d, $^2J(\text{PWC}) = 25.6$ Hz, *cis*-CO); 139.98 (d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, C-4); 139.57 (d, $^2J(\text{PCC}) = 9.6$ Hz, C-2, C-6); 133.10 (d, $^1J(\text{PC}) = 59.8$ Hz, C-1); 130.14 (d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.3$ Hz, C-3, C-5); 93.48 (s, C_5H_5); 21.28 (s, 2/6- CH_3); 21.14 (s, 2/6- CH_3); 20.97 (s, 4- CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.01$. IR (Aceton): $\nu(\text{PH}) = 2316$ (m, br); $\nu(\text{CO}) = 2023$ (s), 1932 (vs, br); $\nu(\text{PO}) = 1060$ (w, br) cm^{-1} . IR (Nujol): $\nu(\text{PH}) = 2320$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2026$ (s), 1945 (sh), 1939 (vs, br); $\nu(\text{PO}) = 1087$ (w, br) cm^{-1} . $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{PW}$ (500.1): ber. C, 40.83; H, 3.43; gef. C, 40.89; H 3.68%.

4.4. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]-(2,4,6-trimethylphenyl)(methyl)-phosphanoxid (**3d**)

Analog **3c** aus 119 mg (0.239 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W-P(Mes)(Me)}$ (**2d**) in 10 ml Aceton und 19 mg (0.263 mmol) Dimethyldioxiran in 3.4 ml Aceton nach 2 min Rühren bei -78°C . Ausb. 98 mg (80%). Beiger, mikrokristalliner Feststoff. Schmp. 157°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.72$ (d, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.0$ Hz, 2H, 3-H, 5-H); 4.94 (s, 5H, H_5C_5); 2.67 (s, 6H, 2/6- H_3C); 2.28 (d, $^2J(\text{PCH}) = 11.9$ Hz, 3H, H_3CP); 2.07 ppm (s, 3H, 4- H_3C). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 222.41$ (s, *trans*-CO); 222.33 (d, $^2J(\text{PWC}) = 30.2$ Hz, *cis*-CO); 218.74 (d, $^2J(\text{PWC}) = 24.1$ Hz, *cis*-CO); 139.96 (s, C-4); 139.22 (d, $^2J(\text{PCC}) = 2.0$ Hz, C-2, C-6); 138.33 (d, $^1J(\text{PC}) = 51.3$ Hz, C-1); 131.14 (d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.1$ Hz, C-3, C-5); 94.50 (s, C_5H_5); 30.40 (d, $^1J(\text{PC}) = 38.9$ Hz, CH_3P); 24.97 (s, 2/6- CH_3); 24.01 (s, 2/6- CH_3); 20.71 (s, 4- CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (36.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.43$. IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2018$ (s), 1929 (vs, br) cm^{-1} . IR (Aceton): $\nu(\text{CO}) = 2015$ (s), 1927 (vs, br); $\nu(\text{PO}) = 1009$ (m, br) cm^{-1} . IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 2020$ (s), 1942 (sh), 1935 (vs, br); $\nu(\text{PO}) = 1085$ (w, br), 1026 (w, br) cm^{-1} . $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{PW}$ (514.2): ber. C, 42.05; H, 3.72; gef. C, 41.90; H 3.76%.

4.5. *cis* / *trans*-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]-(diphenyl)phosphanoxid (**3e**)

Analog **3b** aus 104 mg (0.186 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{-}(\text{Me}_3\text{P})\text{W-PPH}_2$ (**2e**) in 10 ml Aceton und 15 mg (0.205 mmol) Dimethyldioxiran in 3 ml Aceton. Die Reaktionsmischung wird i.Vak bis auf 2 ml eingeeengt, die Suspension von **3e** mit 10 ml Pentan versetzt, **3e** abgetrennt und i.Vak. getrocknet. Ausb. 124 mg (67%). Beiges, mikrokristallines Pulver. Schmp. 56°C . $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.32\text{--}8.23$ (m, 4H, H_5C_6); $7.28\text{--}7.02$ (m, 6H, H_5C_6); 4.83 (d, $^3J(\text{P}^a\text{CCH}) = 0.6$ Hz, 5H, H_5C_5); 0.93 (d, $^2J(\text{PCH}) = 9.6$ Hz, 9H, Me_3P). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 130.85$, 130.76 , 128.24 , 127.76 (s, C_6H_5); 91.64 (s, C_5H_5); 19.68 (d, $^1J(\text{PC}) = 36.2$ Hz, Me_3P). $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 49.60$ (s, breit, P); -16.44 (d, $^2J(\text{PWP}) = 27.5$ Hz, $^1J(\text{WP}) = 211.8$ Hz, PMe_3). IR (Aceton): $\nu(\text{CO}) = 1935$ (m), 1848 (s); $\nu(\text{PO}) = 1122$ (m, br), 1053 (m, br) cm^{-1} . $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2\text{W}$ (583.9): ber. C, 46.67; H, 4.27; gef. C, 46.33; H, 4.56%.

4.6. Di(*tert*-butyl)[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferriol]phosphanoxid (**5a**)

Eine Lösung von 116 mg (0.312 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-P}(\text{t-Bu})_2$ (**4a**) in 7 ml Aceton wird bei -78°C mit 26.6 mg (0.360 mmol) Dimethyldioxiran in 6 ml Aceton versetzt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung

spontan von rot nach beige ändert. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt, verbleibendes **5a** mit 10 ml Pentan versetzt, abgetrennt und i.Vak. getrocknet. Ausb. 92 mg (76%). Beiges, mikrokristallines Pulver. Schmp. 106°C (Zers.). ¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 4.37 (s, 5H, H₅C₅); 1.33 (d, ³J(PCCH) = 11.7 Hz, 18H, H₃C). ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 214.01 (d, ²J(PFeC) = 23.5 Hz, CO); 87.64 (s, C₅H₅); 45.89 (s, (CH₃)₃C); 29.13 (s, (CH₃)₃C). ³¹P-NMR (36.2 MHz, C₆D₆): δ = 146.36. IR (Aceton): ν(CO) = 2018 (vs), 2002 (s), 1978 (vs), 1957 (s); ν(PO) = 1084 (m, br) cm⁻¹. IR (Nujol): ν(CO) = 2017 (sh), 2006 (vs), 1965 (s, br), 1953 (m); ν(PO) = 1083 (w, br) cm⁻¹. C₁₅H₂₃FeO₃P (338.2): ber. C, 53.28; H, 6.86; gef. C, 52.94; H 6.57%.

4.7. [Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio](tert-butyl)(iso-propyl)phosphanoxid (**5b**)

Analog **5a** aus 361 mg (1.17 mmol) Cp(OC)₂Fe–P(^tBu)(ⁱPr) (**4b**) in 10 ml Aceton und 95 mg (1.29 mmol) Dimethyldioxiran in 16 ml Aceton. Ausb. 351 mg (84%). Beiges, mikrokristallines Pulver. Schmp. 49°C (Zers.). ¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 4.36 (s, 5H, H₅C₅); 2.25 (s (breit), 1H, HC(H₃C)₂); 1.43 (s (breit), 6H, (H₃C)₂C(H)); 1.27 (s (breit), 9H, (H₃C)₃CP). ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 214.98 (s, CO); 86.45 (s, C₅H₅); 32.62 (d, ¹J(PC) = 59.6 Hz, (CH₃)₃CP); 28.12 (s, (CH₃)₃CP); 20.61 (d, ¹J(PC) = 56.9 Hz, (CH₃)₂C(H)P); 19.02 (s, (CH₃)₂C(H)P). ³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 132.45. IR (Aceton): ν(CO) = 2019 (s), 2010 (sh), 1975 (vs), 1958 (s); ν(PO) = 1043 (w, br) cm⁻¹. IR (Nujol): ν(CO) = 2011 (s, br), 1968 (vs, br); ν(PO) = 1081 (w, br) cm⁻¹. C₁₄H₂₁FeO₃P (324.1): ber. C, 51.88; H, 6.53; gef. C, 51.05; H, 6.77%.

4.8. Röntgenstrukturanalyse von Cp(OC)₃W–P(O)(o-Tol)₂ (**3b**)

Geeignete orange Kristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung von **3b** von Raumtemperatur auf 4°C erhalten. C₂₂H₁₉O₄PW, Molmasse = 562.2, Kristallgröße = 0.31 × 0.43 × 0.57 mm, Kristallklasse: monoklin, Raumgruppe: P2₁/n, a = 15.543(3) Å, b = 9.892(3) Å, c = 28.188(5) Å, α = 90.00°, β = 105.93(2)°, γ = 90.00°, V = 4168(3) Å³, Z = 4, Absorptionskoeffizient μ(Mo Kα) = 56.45 cm⁻¹, D_{ber.} = 1.792 g cm⁻³, Meßbereich von 1.5 < θ < 23°, gemessene Reflexe: 5825, unabhängige Reflexe: 5242, beobachtete Reflexe (I > 2σ₁): 2968, Mo–Kα-Strahlung (Graphitmonochromator), Wellenlänge: λ = 0.71073 Å, Meßtemperatur: 293 K, Vierkreis-Diffraktometer P4 (Firma Siemens), Strukturlösung mit SHELXS-86 (direkte Methoden) und Verfeinerung im SDD (315 Parameter) liefert R₁ = 0.077 und R_w = 0.073. Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie

berechnet, fixiert und bei der Berechnung zusammen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt. Die W-, P- und Carbonylatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung. Diese Arbeiten wurden im Rahmen des SFB 347 (‘‘Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle’’) durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Malisch, H. Hanak, P. Lorz, S. Lothar, R. Schemm, W. Reich und A. Meyer, in B. Krebs (Hrsg.), *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente*, VCH, Weinheim, 1991, S. 245.
- [2] (a) W. Malisch und R. Alsmann, *Angew. Chem.* 88 (1976) 809–810; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 769; (b) W. Malisch und P. Panster, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 421; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 408; (c) W. Malisch, R. Maisch, A. Meyer, D. Greissinger, E. Gross, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 299; (d) W. Malisch, R. Maisch, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) C1; (e) R. Maisch, E. Ott, W. Buchner und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) C31; (f) W. Angerer, W.S. Sheldrick und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 389 (1985) 1261; (g) W. Angerer, W. Malisch, A.H. Cowley und N.C. Norman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 1881.
- [3] (a) R.C. Dobbie, P.R. Mason, R.J. Porter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1972) 612; (b) W.E. Buhro, B.D. Zwick, S. Georgiou, J.P. Hutchinson und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2427; (c) L. Weber und U. Sonnenberg, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 725.
- [4] O.J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 861; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 852.
- [5] (a) W. Malisch und R. Janta, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 221; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1978) 408; (b) W. Malisch und A. Meyer, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) C29; (c) R.J. Haines, A.L. Du Preez und I.L. Marais, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 405.
- [6] (a) W. Adam, R. Curci und J.O. Edwards, *Acc. Chem. Res.*, 22 (1989) 205; (b) R.W. Murray, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1187; (c) W. Adam, R. Curci und R. Mello, *Angew. Chem.* 102 (1990) 916; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 890.
- [7] W. Adam, U. Azzena, F. Prechtl, K. Hindahl und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1409; S. Möller, W. Malisch, W. Seelbach und O. Fey, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [8] W.A. Schenk, J. Frisch, W. Adam und F. Prechtl, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 3329; H.J. Kneuper, C. Zimmermann, K. Harms und G. Boche, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1043; W.A. Schenk, J. Frisch, W. Adam und F. Prechtl, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1699; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 1604.
- [9*] (a) Die Darstellung der Metallo-phosphane **2b**, **2d** erfolgt durch Deprotonierung der Vorläuferkomplexe [Cp(OC)₃W–P(H)(R)R']BF₄ mit Triethylamin (0°C) (**2b**)/DBU (25°C) (**2d**)

- in Toluol. Schmp./ $\delta(^{31}\text{P})$: **2b**: 72°C (Zers.)/–82.9 (s, $^1J(\text{WP}) = 53.0$ Hz); **2d**: 62°C (Zers.)/–98.6 (s, $^1J(\text{WP}) = 67.9$ Hz) ppm. (b) W. Malisch, U.-A. Hirth, K. Grün und M. Schmeußner, Publikation in Vorbereitung; Cp(OC)₃W–P(H)Mes: $\delta(^{31}\text{P}) = -165.4$ ppm ($^1J(\text{WP}) = 55.0$ Hz). (c) Darstellung von **4a**, **4b** analog [9a] mit Kaliumtertiärbutylat (–78°C). Schmp./ $\delta(^{31}\text{P})$: **4a**: –18°C/82.0; **4b**: –25°C/74.3 (s) ppm.
- [10] (a) E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch und R. Boese, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 738; (b) W. Malisch und W. Reich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] (a) H.H. Bent, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 275; (b) E.O. Fischer, L. Knauss, R.L. Keiter und J.G. Verkade, *J. Organomet. Chem.*, 37 (1972) C7.
- [12] W. Malisch und U.-A. Hirth, Publikation in Vorbereitung; Cp(OC)₃W–P(S)(H)Mes: $\delta(^1\text{H})$: 8.42 ppm ($^1J(\text{PH}) = 414.8$).
- [13] L.E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
- [14] W. Beck, E. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3721.
- [15] (a) P. Panster und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 629; (b) W. Malisch und P. Panster, *Z. Naturforsch.* 33b (1978) 1405.
- [16] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD59154 angefordert werden.
- [17] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim, 1962.
- [18] M.J. Barrow und G.A. Sim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 291.
- [19] W. Adam, J. Bialas und L. Hadajiarapolou, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2377.
- [20] W. Malisch und U. Weis, unveröffentlicht.