

Journal of Organometallic Chemistry, 228 (1982) C29—C35
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE PHOSPHANE, ARSANE UND STIBANE

XXIX*. METALLIERTE ARSANE UND STIBANE MIT CHIRALEM EISEN-SUBSTITUENTEN

HANS-ACHIM KAUL, DIETER GREISSINGER, MICHAEL LUKSZA und
WOLFGANG MALISCH*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 8700 Würzburg
(Deutschland)*

(Eingegangen den 24. November 1981)

Summary

The reaction of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{EMe}_2$ ($\text{E} = \text{As, Sb, Bi}$) with Me_3P , Et_3P , Me_2PhP and $(\text{MeO})_3\text{P}$ leads to a $\text{CO}/\text{R}_3\text{P}$ exchange and formation of the chiral derivatives $\text{Cp}(\text{CO})(\text{R}_3\text{P})\text{Fe}-\text{EMe}_2$. $\text{Cp}(\text{CO})[(\text{MeO})_3\text{P}]\text{Fe}-\text{EMe}_2$ rearranges already at room temperature to $\text{Cp}(\text{CO})[(\text{Me}_3\text{E})\text{Fe}-\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]$ which is transformed by $(\text{MeO})_3\text{P}$ to $\text{Cp}(\text{CO})[(\text{MeO})_3\text{P}]\text{Fe}-\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$. The high nucleophilicity of the new organometallic Lewis bases is established by the easy conversion of $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{SbMe}_2$ to $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}(\text{SbMe}_3)]\text{I}$ with MeI , or to $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{SbMe}_2-\text{Fe}(\text{CO})\text{LCp}]\text{Hal}$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{Hal} = \text{Cl}$; $\text{L} = \text{Me}_3\text{P}$, $\text{Hal} = \text{Br}$) with $\text{Cp}(\text{CO})\text{LFe}-\text{Hal}$, respectively. The new compounds are characterized by spectroscopy and elementary analyses.

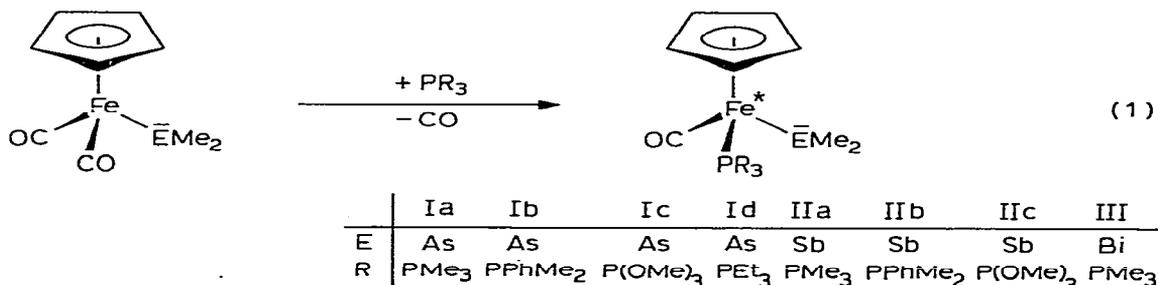
Übergangsmetallierte 5B-Elementbasen $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{EMe}_2$ ($\text{E} = \text{As, Sb}$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) zeigen eine deutliche Abhängigkeit ihres Lewis-basischen Charakters von E und M [3,4]. Dieser ist wesentlich ausgeprägter als bei Triorganoderivaten, zeigt aber bezüglich E die gleiche Abstufung $\text{As} > \text{Sb}$. Für M nimmt diese Eigenschaft in der Reihe $\text{Cr} < \text{W} < \text{Mo}$ deutlich zu. Der Einbau eines Trialkylphosphans in den Übergangsmetallteil führt zur weiteren Steigerung der Donoraktivität der Arsenido- bzw. Antimonidofunktion [5], was durch deren

*XXVIII. Mitteilung s. Ref. 1. Vorgetragen auf der XXI. Intern. Conf. on Coordination Chemistry, Toulouse, 1980 [2].

leichte Oxidation [6,7] und die ungewöhnlich glatte Addition verschiedener Elektrophile [5] nachgewiesen ist. In einigen Fällen ermöglicht das hohe Elektronendonatorvermögen der σ -gebundenen $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{P})\text{M}$ -Gruppierung für Organoarsane und -stibane unbekannte Reaktionsweisen [8–10].

Diese Ergebnisse veranlassten uns jetzt unsere Untersuchungen auf die Arsane und Stibane $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{EMe}_2$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) auszudehnen, die erheblich Lewis-basischer als die $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}$ -substituierten Systeme sind [9,11]. Das kürzlich synthetisierte Eisen-Bismutan $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{BiMe}_2$ wurde hierbei mit einbezogen [12]. Von besonderem Interesse ist der einmalige $\text{CO}/\text{R}_3\text{P}$ -Austausch [13], der zu Organometallbasen mit chiralem Metallatom führen sollte. Diese sind im Hinblick auf den Aufbau neutraler oder kationischer Metallkomplexe mit mehreren metallischen Asymmetriezentren attraktiv [14].

Die Substitution eines der beiden enantiotopen CO -Liganden der 5B-Elementbasen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{EMe}_2$ lässt sich in Benzol mit den in Gl. 1 angegebenen Phosphordonororen mühelos realisieren.



Die Austauschgeschwindigkeit reduziert sich in der Reihe $\text{Fe}-\text{AsMe}_2 > \text{Fe}-\text{SbMe}_2 > \text{Fe}-\text{BiMe}_2$ (a) bzw. $\text{Me}_3\text{P} > (\text{MeO})_3\text{P} > \text{PhMe}_2\text{P}$ (b). Die Abstufung in (a) entspricht der abnehmenden Elektronegativität des 5B-Elementatoms [15] (dies bedingt eine zunehmend intensivere Fixierung der Carbonylgruppen), für (b) ist das abnehmende Donorvermögen der Phosphordonororen verantwortlich [16]. Die schärfsten Reaktionsbedingungen werden zur Einführung von Et_3P benötigt, was ebenso sterische Gründe hat, wie die nicht verifizierbare Einführung von $i\text{-Pr}_3\text{P}$ [16]. Die Substitution des zweiten CO -Liganden gelingt in keinem Fall. Sie tritt auch nicht bei photochemischer Aktivierung ein.

Das chirale Metallzentrum wird in allen Fällen durch die magnetische Nicht-äquivalenz der diastereotopen Methylgruppen der Me_2E -Einheit angezeigt (vgl. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten in Tab. 1. und Lit. [17]), bei Ib, IIb findet sich dieser Effekt auch für den Me_2PhP -Liganden.

Die Trialkylphosphan-substituierten Organometallbasen von Gl. 1 sind thermisch ausserordentlich stabil und zeigen keinerlei Tendenz zur Aggregationsbildung. Sie werden als rote (IIa, IIb, III) dunkelrote (Ia, Id) oder braune (Ib) Öle erhalten, die sich bei Luftkontakt rasch unter $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ -Bildung zersetzen.

Im Gegensatz dazu erfahren die Trimethylphosphit-substituierten Vertreter Ic und IIc unmittelbar nach dem Entstehen eine Umwandlung in den bekannten Phosphonat-Komplex V [18], die sich auch nicht unterbinden lässt, wenn

TABELLE 1

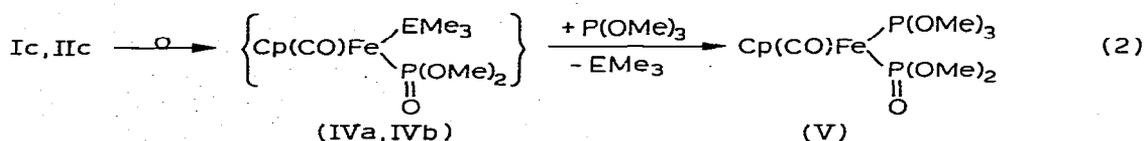
¹H-NMR, ³¹P-^{1H}-NMR- (δ, ppm; J, Hz) UND IR-DATEN VON Ia—Id, IIa—IIc, III, VI, VIIa, VIIb

Nr.	¹ H-NMR ^a			³¹ P- ^{1H} -NMR ^b		IR ^c ν(CO) (cm ⁻¹)
	δ(C ₆ H ₅) (d, 5H) ³ J(HCMP)	δ ₁ (CH ₃) (s/d, 3H) (s/ ⁴ J(HCEMP))	δ ₂ (CH ₃) (s/d, 3H)	δ(PCH ₃) (d, 9H/d, 6H) ² J(HCP)/ ³ J(HCOP)	δ(³¹ P)	
Ia	4.18	1.44	1.36	1.10	30.69	1910vs
Ib ^d	1.6	0.8		8.8		
	4.09	1.50	1.37	1.30/1.23	42.50	1910vs
Ic	1.6	—		8.4		
	4.44	1.26	1.18	3.60	191.02	1920vs
Id ^d	1.6	0.8		12.6		
	4.24	1.47	1.39		57.47	1916vs
IIa	1.2	0.8		—		
	4.15	1.30	1.20	1.01	29.86	1911vs
IIb ^d	1.6	0.8		8.8		
	4.10	1.24	1.22	1.40/1.34	41.75	1899vs
IIc	1.6	—		8.6		
	4.50	1.37	1.29	3.32	189.86	1922vs
III	1.2	1.2		11.6		
	4.18	1.83	1.73	0.97	25.57	1894vs
VI	1.8	—		8.8		
	4.93			1.59	27.90	1945vs
VIIa	2.0	1.36		10.0		
	4.86					
VIIb	2.0	1.43		1.56		2005vs
	5.25 (s, 5H)	(6H)		10.0	27.7	1955vs
VIIb	4.83/4.78	1.29	1.28	1.55		
	2.0	2.0 (3H)	(6H)	(3H)	9.6	28.8/28.5

^a In C₆H₆ (Ia, Ic, Id, IIa, IIc, III), C₆D₆ (Ib, IIb) bzw. CD₃CN (VI, VIIa, VIIb) rel. TMS int. ^b In C₆D₆ (Ia—Id, IIa—IIc, III) bzw. CD₃CN (VI, VIIa, VIIb) rel. H₃PO₄ ext. ^c In Pentan ausser IIb, III (in C₆H₆) und VI, VIIa, VIIb (in CH₃CN). ^d Zusätzliche Signale (Ib, IIb): δ 7.0—7.7 ppm (m, 5H, C₆H₅); δ 1.39 ppm (dq, 6H, ²J(HCP) 14.4 Hz, ³J(HCCH) 6.8 Hz, CH₃CH₂P); δ 0.88 ppm (dt, 9H, ³J(HCCP) 13.0 Hz, CH₃CH₂P).

man die CO-Substitution mit einem Unterschuss an (MeO)₃P durchführt. Ic und IIc können daher nicht in reiner Form isoliert werden.

Die Bildung von V impliziert die in Gl. 2 formulierte Isomerisierung von Ic, IIc unter Übertragung einer Methylgruppe des Phosphitliganden zur Donorfunktion. Die Isomeren IVa, IVb reagieren äusserst rasch unter (MeO)₃P/Me₃E-Austausch zu V weiter. Nur IVa kann spektroskopisch (¹H-NMR, IR [19]) nachgewiesen werden [20].



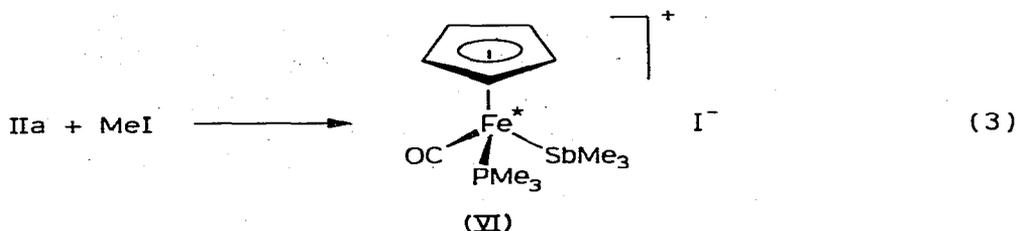
Die erwartete hohe Nucleophilie der Cp(CO)(R₃P)Fe-substituierten 5B-Elementbasen dokumentiert sich u.a. in der glatten Quartärisierung von IIa mit MeI, die den chiralen Kationkomplex VI liefert.

TABELLE 2

Ia, Ib, Id, IIa, IIb, IIc, III: ANSATZE, REAKTIONSBEDINGUNGEN, AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN.

Cp(CO) ₂ Fe-EMe ₂ (mg (mmol))	R ₃ P (mg (mmol))	Reaktions- temp./dauer (°C/h)	Produkt Nr, Ausb. (mg (%))	Farbe Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse) (Ber (Gef.)) ^a	Analyse (%) Ber.		
						C	H	
E = As 240 (0.85)	Me ₃ P 83 (1.10)	25/12	Carbonyl(η ⁵ -cyclopentadi- enyl)dimethylarsino- trimethylphosphan- eisen(II) (Ia) 250 (89)	dunkel- rot (95)	C ₁₁ H ₃₀ FeAsOP (330.02 (330))	40.03 (40.37)	6.11 (6.21)	
E = As 325 (1.15)	Me ₂ PhP 169 (1.15)	25/72	Carbonyl(η ⁵ -cyclopentadi- enyl)dimethylarsino- dimethylphenylphosphan- eisen(II) (Ib) 343 (76)	braun (-) ^b	C ₁₆ H ₂₂ FeAsOP (392.09) (392))	49.01 (48.78)	5.66 (5.32)	
E = As 273 (0.97)	Et ₃ P 206 (1.75)	25/6 d	Carbonyl(η ⁵ -cyclopentadi- enyl)dimethylarsino- triethylphosphan- eisen(II) (Id) 261 (72)	dunkel- rot (-) ^b	C ₁₄ H ₂₆ AsFeOP (372.10 (372))	45.19 (43.83)	7.04 (7.32)	
E = Sb 425 (1.29)	Me ₃ P 118 (1.55)	25/1	Carbonyl(η ⁵ -cyclopentadi- enyl)trimethylphosphan- dimethylsibino- eisen(II) (IIa) 433 (89)	rot (-25)	C ₁₁ H ₃₀ FeOFSb (376.85 (376))	35.06 (35.47)	5.35 (5.31)	
E = Sb 490 (1.50)	Me ₂ PhP 414 (3.00)	70/1	Carbonyl(η ⁵ -cyclopentadi- enyl)dimethylphenylphosphan- dimethylsibino- eisen(II) (IIb) 560 (85)	rot (-2)	C ₁₄ H ₂₂ FeOFSb (438.92 (438))	43.78 (44.34)	5.05 (5.95)	
E = Bi 1030 (2.50)	Me ₃ P 380 (5.00)	50/1	Carbonyl(η ⁵ -cyclopentadi- enyl)dimethylbismutino- trimethylphosphan- eisen(II) (III) 1000 (87)	rot- braun (-) ^b	C ₂₁ H ₃₀ BiFeOP (463.97 (464))	28.47 (29.81)	4.31 (4.45)	

^a MS bez. auf ⁵⁶Fe und ¹¹⁵Sb. ^b Glasartiges Erstarren bei -78° C.



Die Umsetzung von IIa mit $\text{Cp}(\text{CO})\text{FeCl}$ bzw. $\text{Cp}(\text{CO})\text{PMe}_3\text{FeBr}$ ergibt analog das Bis(eisen)stiboniumsalz VIIa bzw. VIIb. VIIb, das mit den beiden Eisenatomen über zwei identische Asymmetriezentren verfügt, wird als 35/65-

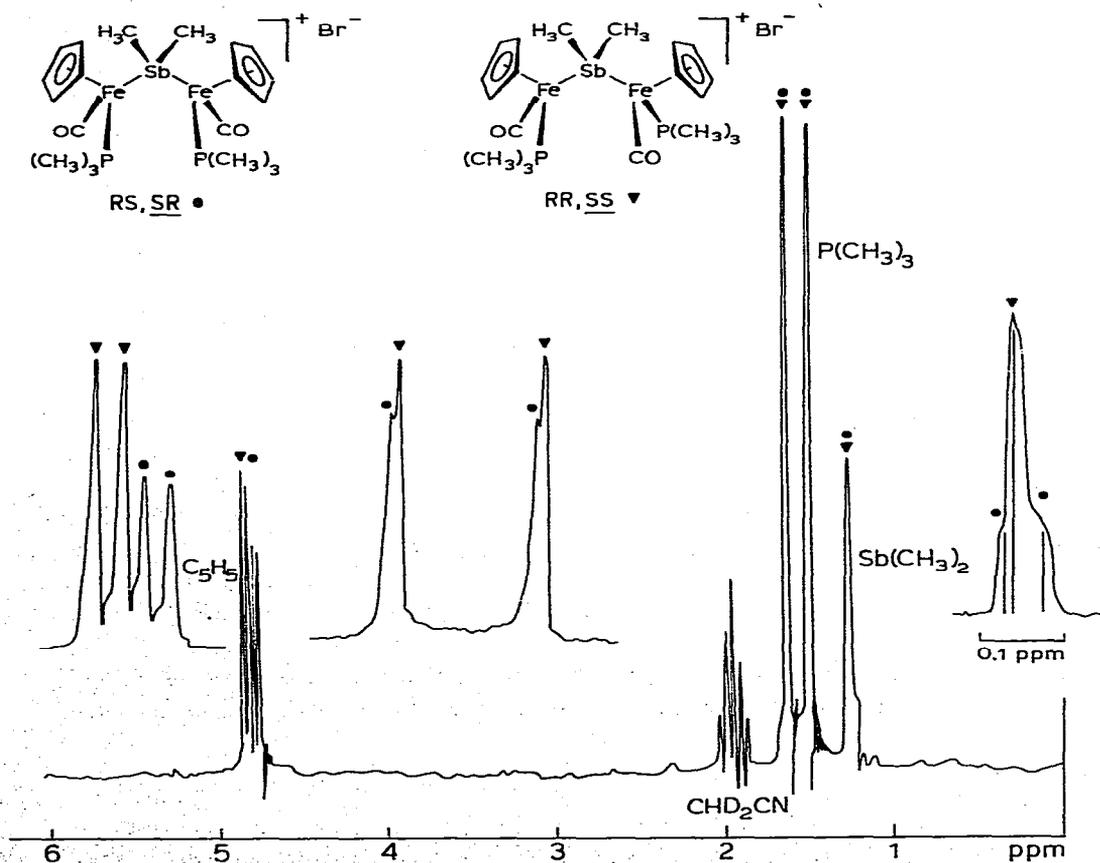
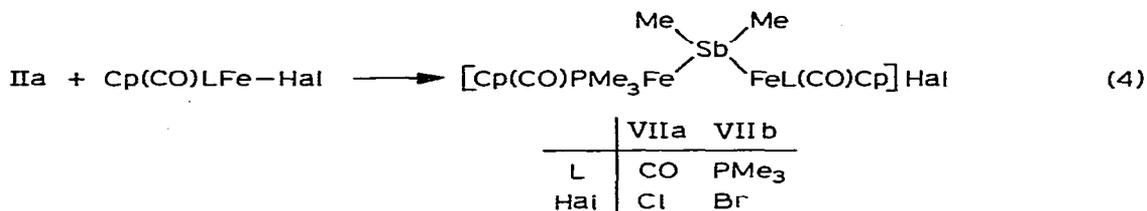


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektrum von VIIb in CD_3CN : Gedehtes Spektrum: Verstärkung $\text{C}_5\text{H}_5/\text{CH}_3\text{P}/\text{CH}_3\text{Sb} = 2/1/2$. Unterstrichene Form skizziert.

Gemisch von *meso*-Form (*RS/SR*) und diastereomeren Enantiomerenpaar (*RR/SS*) erhalten (vgl. Fig. 1.). Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen zu den einzelnen Diastereomeren gelingt mit Hilfe der Sb-Methylsignale, die allerdings im 60 MHz-Spektrum nicht gut auflösbar sind. Das weniger intensive stammt von einer der beiden, im Falle der *meso*-Verbindung magnetisch nicht äquivalenten Methylgruppen der Antimonbrücke, während die Resonanz der zweiten Methyleneinheit vom Singulettsignal des Racemats überdeckt ist.

Experimenteller Teil

Ia, Ib, Id, IIa, IIb, IIc, III: Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine intensiv gerührte Lösung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-EMe}_2$ in 10–30 ml Benzol wird mit der angegebenen Menge an Phosphordonor versetzt (CO-Entwicklung!) und das Reaktionsgemisch unter den Bedingungen von Tab. 2. behandelt. Nach Beendigung der Reaktion (IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle) werden die unlöslichen Reaktionsprodukte abfiltriert und das Solvens und überschüssiges Phosphan im Vakuum abgezogen. Zurück bleiben die Monosubstitutionsprodukte, die durch Destillation (Ia: Sdp. $52\text{--}54^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr; Ib: $55^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr) oder Umlösen aus Pentan (Id, IIa, IIb, III) gereinigt werden.

VI: 500 mg (1.33 mmol) IIa werden in 20 ml Benzol mit 284 mg (2.00 mmol) MeI versetzt. Es fällt beigefarbenes, kristallines VI aus, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausb.: 510 mg (74%). Schmp. $197\text{--}199^\circ\text{C}$. Gef.: C, 27.43; H, 4.56; I, 25.13. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{FeIOPSb}$ (518.86) ber.: C, 27.78; H, 4.47; I, 24.46%.

VIIa: 730 mg (1.94 mmol) IIa werden in 30 ml Benzol gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. mit 412 mg (1.94 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$ vereinigt. Nach 1 h wird das ausgefallene, rotgefärbte VIIa abgefrittet, in 2 ml Methylenechlorid gelöst, mit 10 ml Pentan gefällt und nach Abfiltrieren im Vakuum getrocknet. Ausb.: 720 mg (63%). Schmp. 121°C . Gef.: C, 35.45; H, 4.58; Cl, 6.86. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ClFe}_2\text{O}_5\text{PSb}$ (589.29) ber.: C, 36.96; H, 4.28, Cl, 6.02%.

VIIb: 98 mg (0.32 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{FeBr}$ werden in einem Gemisch aus 20 ml Cyclohexan und 2 ml Benzol vorgelegt und bei 25°C langsam mit 121 mg (0.32 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Fe-SbMe}_2$, gelöst in 10 ml Pentan, versetzt. Nach 7 d wird das unlösliche, rote VIIb abgetrennt, in 0.5 ml Methylenechlorid gelöst, mit 5 ml Pentan ausgefällt und nach Abfiltrieren im Vakuum getrocknet. Ausb. 93 mg (42%). Schmp. 159°C (Zers.) Gef.: C, 34.13; H, 5.23; Br, 10.59. $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{BrFe}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Sb}$ (681.79) ber.: C, 35.24; H, 5.03; Br, 11.72%.

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 W. Malisch, R. Maisch, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Organometal. Chem.*, **220** (1981) C1.
- 2 W. Malisch, R. Janta und A. Meyer, *XXI. Intern. Conf. Coordin. Chem.*, Toulouse, 1980. *Abstr. Papers*, p. 456.
- 3 W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert und H. Rössner, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 3318.
- 4 W. Malisch und P. Panster, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 421.

- 5 W. Malisch, H. Rössner, K. Keller und R. Janta, *J. Organometal. Chem.*, **133** (1977) C21.
- 6 W. Malisch, R. Janta und G. Künzel, *Z. Naturforsch. B*, **34** (1979) 520.
- 7 W. Malisch, M. Luksza und W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **B**, **36** (1981) 1580.
- 8 R. Janta, W. Albert, H. Rössner, W. Malisch, H.-J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 2729.
- 9 W. Malisch, H. Blau, H. Rössner und G. Jäth, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 1180.
- 10 W. Malisch und R. Janta, Publikation in Vorbereitung.
- 11 P. Panster und W. Malisch, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 692.
- 12 $\text{Co}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{BiMe}_2$ entsteht bei der Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$ mit Me_2BiBr in Benzol als rotes Öl vom Sdp. $50-52^\circ\text{C}$ (10^{-4} Torr). Ausb.: 51%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 4.22 ppm (s, 5H, H_5C_5); δ 1.83 ppm (s, 6H, H_3C). IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1972vs, 1924vs cm^{-1} . Als Nebenprodukt entsteht schwarzes, kristallines $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{BiMe}$ vom Schmp. $115-117^\circ\text{C}$. Ausb.: 10%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 4.43 ppm (s, 10H, H_5C_5); δ 2.70 ppm (s, 3H H_3C). IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1988vs, 1955m(br), 1925vs cm^{-1} .
- 13 Brunner, *Adv. Organometal. Chem.* **18** (1980) 152.
- 14 W. Malisch, D. Greissing und H.-A. Kaul, Publikation in Vorbereitung.
- 15 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- 16 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77** (1977) 313.
- 17 (IIa): $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 131.0 ppm (d, 1C CO, $^2J(\text{CMP})$ 30 Hz); δ 80.4 ppm (s, 5C, C_5H_5); δ 21.3 (d, 3C, CH_3P , $^1J(\text{CP})$ 28 Hz); δ -9.8 ppm (s, 1C, CH_3Sb) δ -10.9 ppm (s, 1C, CH_3Sb).
- 18 R.J. Haines, A.L. Du Preez und J.L. Marais, *J. Organometal. Chem.*, **28** (1971) 405.
- 19 IVa: $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 4.64 ppm (d, 5H, H_5C_5 , $^2J(\text{HCMP})$ 1.6 Hz); δ 1.54 ppm (s, 9H, H_3CAS), δ 3.8 ppm (d, 6H, H_2COP , $^3J(\text{HCOP})$ 11.4 Hz). IR (Methylcyclohexan): $\nu(\text{CO})$ 1945 cm^{-1} .
- 20 Im Falle der Molybdän- und Wolframvertreter $\text{Cp}(\text{CO})_2[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{M}-\text{ER}_2$ ($\text{ER}_2 = \text{AsMe}_2, \text{SbMe}_2$ bzw. $\text{PO}_2\text{C}_2\text{Me}_2$) setzt die Isomerisierung erst bei 25 bzw. 0°C ein. Ausserdem wird kein darüberhinausgehender $\text{R}_2\text{MeE}/(\text{MeO})_3\text{P}$ -Austausch am Metall beobachtet. Vgl. W. Malisch und R. Janta, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 221, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 212; W. Malisch und A. Meyer, *J. Organometal. Chem.*, **198** (1980) C29.