

REAKTIONEN KOORDINIERTER LIGANDEN

X *. REAKTIVITÄT ZWEIKERNIGER EISENCARBONYLKOMPLEXE MIT SEKUNDÄREN PHOSPHIDBRÜCKEN μ -RPH

RAINER BARTSCH, SIBBELE HIETKAMP, STEPHEN MORTON und OTHMAR STELZER *

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule-Wuppertal, Gausstr. 20, D-5600 Wuppertal I (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juni 1981)

Summary

The reaction between pentacarbonyliron(0) and phenylphosphane affords, depending on the conditions applied, the complexes $(\text{CO})_4\text{FePhPH}_2$ (I), $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPH})_2$ (II) or $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_3(\text{PhP})_2$ (III) in high yields and purity. Compound I reacts with $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in the presence of NEt_2H to give the phosphido complex $(\text{CO})_4\text{Fe-PhPH-Fe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ (IV). Deprotonation of II with MeLi yields the lithio-phosphido complexes $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPH})(\text{PhPLi})$ (IIb) or $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPLi})_2$ (IIa).

By reaction of the PhPH groups in II with halophosphanes PhPCl_2 , PhPI-PPhI and Ph_2PCl the novel phosphido complexes $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhP})_n$ ($n = 3, 4$) (VII, VIII), $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPPPh}_2)_2$ (V), and $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPH})(\text{PhP})]_2\text{PPh}$ (IX) are accessible. With formaldehyde, compound II yields the hydroxymethyl-substituted derivative $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPCH}_2\text{OH})_2$ (X).

The stereochemistry of the complexes is discussed on the basis of their ^{31}P NMR spectra.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von Pentacarbonyleisen(0) mit Phenylphosphan liefert in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen die Komplexe $(\text{CO})_4\text{FePhPH}_2$ (I), $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPH})_2$ (II) oder $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_3(\text{PhP})_2$ (III) in guten Ausbeuten und hoher Reinheit. Verbindung I reagiert mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in Gegenwart von NEt_2H unter Bildung des Phosphidokomplexes $(\text{CO})_4\text{Fe-PhPH-Fe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ (IV). Die Deprotonierung von II mit MeLi führt zu den Lithiumphosphidokomplexen $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPLi})(\text{PhPH})$ (IIb) bzw. $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPLi})_2$ (IIa).

Durch Reaktion der PhPH-Brücken in II mit den Halogenphosphanen PhPCl_2 , PhPI-PPhI und Ph_2PCl sind neuartige Phosphidokomplexe wie $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhP})_n$ ($n = 3, 4$) (VII, VIII), $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPH})(\text{PhP})]_2\text{PhP}$ (IX) und $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPCH}_2\text{OH})_2$ (X).

* IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

$\text{Fe}_2(\text{PhPPH}_2)_2$ (V) zugänglich. Mit Formaldehyd ergibt II die hydroxymethylsubstituierte Verbindung $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPCH}_2\text{OH})_2$ (X).

Die Stereochemie der Komplexe wird anhand ihrer ^{31}P -NMR-Spektren diskutiert.

Einleitung

In einer Vielzahl von Clusterverbindungen der Übergangsmetalle übernimmt die Phosphidobrücke $\mu\text{-PRR}'$ die Rolle einer integrierenden Einheit [2]. Sie verbindet gleiche oder unterschiedliche Metalle und ermöglicht die Ausbildung stabiler Metall–Metall-Bindungen. Die bisher untersuchten μ -Phosphidokomplexe enthielten, von wenigen Ausnahmen [3,4] abgesehen, vorwiegend tertiäre Phosphidobrücken $\mu\text{-PR}_2$ (R = Alkyl-, Arylgruppen) [2]. Eine Abänderung der Substituenten an den P-Atomen und damit eine Variation ihrer Verknüpfung ist in diesen Fällen synthetisch erschöpft.

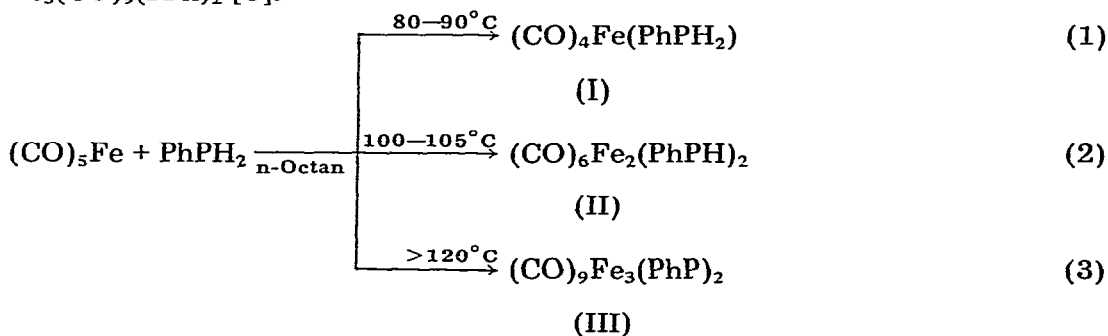
Es schien uns daher interessant, Komplexe mit sekundären μ -Phosphidogruppen, $\mu\text{-PRH}$, zu synthetisieren und unter Ausnutzung der Funktionalität der PH-Gruppierung Reaktionen an den Brückenphosphoratomen zu studieren. Als Ausgangsverbindung wählten wir die Eisenkomplexe $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPH})_2$ [3] und $(\text{CO})_4\text{Fe}\text{-PhPH}\text{-Fe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ als synthetisch gut zugängliche Vertreter dieser Substanzklasse mit der Phosphidobrücke PhPH in unterschiedlicher Bindungssituation.

Diskussion der Ergebnisse

Darstellung der Ausgangsverbindungen $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPH})_2$ und $(\text{CO})_4\text{Fe}\text{-PhPH}\text{-Fe}_2(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$

Die von Treichel et al. [3] beschriebene Synthese von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PPhH})_2$ geht von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und PhPH_2 aus und verläuft mit nur mässigen Ausbeuten (44%). Zudem muss das gewünschte Produkt durch Säulenchromatographie von Begleitsubstanzen gereinigt werden.

Wir fanden nun, dass $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPH})_2$ in einfacher Weise durch Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und PhPH_2 bei Einhaltung bestimmter Bedingungen (Reaktionstemperatur $100\text{--}105^\circ\text{C}$, Reaktionsdauer ca. 50 h, Lösungsmittel n-Octan) nahezu quantitativ in hoher Reinheit zugänglich ist. Wird die Reaktionstemperatur unter 100°C gehalten ($80\text{--}90^\circ\text{C}$), so erhält man unter Verwendung eines $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Überschusses reines $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PPhH}_2)$ [5]. Bei Temperaturen über 120°C und längerer Reaktionsdauer bildet sich vorwiegend der Phosphidocluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PPh})_2$ [3].



Die Verbindung II lässt sich durch Umkristallisation aus Petrolether (60–80°C) analytisch rein erhalten.

Der Komplex II liegt, im Gegensatz zu den aus IR-spektroskopischen Untersuchungen abgeleiteten Ergebnissen [3], als Gemisch dreier Isomere vor, die sich durch die relative Position der Ph-Gruppen bzw. H-Atome an den beiden Brückenphosphoratomen unterscheiden (Fig. 1).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum geben sich die Isomeren A und C mit äquivalenten ^{31}P -Kernen durch ein Singulett zu erkennen ($\delta(\text{P}) = 80.5$ bzw. 68.5 ppm), während B ein Spektrum vom Typ AB ($\delta(\text{A}) = 70.9$ ppm, $\delta(\text{B}) = 67.7$ ppm, $^2J(\text{PP}) = 164$ Hz) aufweist. Die Anteiligkeiten der Isomeren A, B und C betragen ca. 50/45/5 (Tab. 1).

Verbindungen des Typs $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\mu\text{-PR}_2)_2$ zeigen nach Cotton et al. [6] fluktuierendes Verhalten des P-M-P-M -Vierrings, das zum Positionswechsel der Substituenten in axialer und äquatorialer Lage führt. Die Aktivierungsenergie für diese Ringinversion ("Butterfly motion") ist, wie Clegg [7] zeigen konnte, umso niedriger je grösser die Elektronegativität der Substituenten R ist. So findet man beispielsweise für $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ [8] (mit Sauerstoff als Substituenten am P-Atom) eine um ca. 10°C niedrigere Koaleszenztemperatur als für $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ [9]. In beiden Fällen wird ein symmetrischer Übergangszustand durchlaufen (ebener Vierring, Symmetrie D_{2h}).

Für II lässt die Inversion des Fe-P-Fe-P -Vierrings die Äquilibrierung der Isomeren A und C erwarten. Im Falle des asymmetrischen Isomers B sollte sie die beiden P-Atome im zeitlichen Mittel äquivalent werden lassen.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von II, gelöst in Toluol, zeigt bis ca. 100°C keine prinzipiellen Änderungen. Die Halbwertsbreite der Signale wird jedoch bei Temperaturerhöhung grösser und wiederum geringer beim Abkühlen. Wegen der ab ca. $110\text{--}120^\circ\text{C}$ eintretenden irreversiblen Bildung von III können Untersuchungen bei höherer Temperatur nicht durchgeführt werden.

Die Geschwindigkeit der Ringinversion ist offensichtlich im Falle von II bei 100°C noch zu langsam im Vergleich zur Zeitskala des ^{31}P -NMR-Experiments ($\Delta\delta(\text{P}) = 3.9$ ppm, $^2J(\text{PP}) = 164$ Hz).

Die Summe der Elektronegativitäten (4.7) der Substituenten an den P-Atomen in II ist im Vergleich zu der in $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (5.0) und $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (7.0) deutlich geringer. Damit ist für II eine höhere Aktivierungsenergie für den Inversionsprozess zu erwarten.

Der Phosphidokomplex IV ist in guten Ausbeuten durch Umsetzung von I

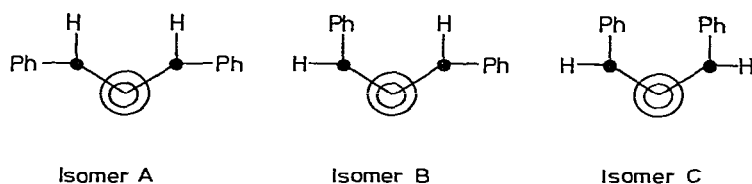


Fig. 1. Projektion der Stereoisomeren von II in Richtung der Fe-Fe-Bindung (CO-Gruppen nicht eingezeichnet) \odot = Fe-Atome; \bullet = P-Atom.

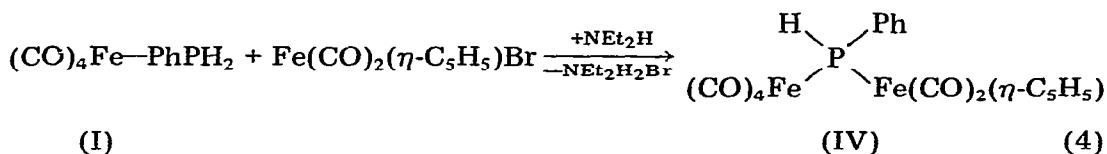
TABELLE 1

 ^{31}P -NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I–X (LÖSUNGSMITTEL DICHLORMETHAN)

	$\delta(\text{P})^a$	$J(\text{PP})$ (Hz)	$J(\text{PH})$ (Hz)
I	–22.4		
II	Isomer A 80.5	130.4 [$^2J(\text{PP})$]	373.9 [$^1J(\text{PH})$] ^b –31.9 [$^3J(\text{PH}, \text{H–P–Fe–P})$]
	Isomer B 70.9, 67.0	164.0 [$^2J(\text{PP})$]	380, 382.8 [$^1J(\text{PH})$] ^b
	Isomer C 68.6		
III	318.9		
IV	+2.5		316 [$^1J(\text{PH})$]
IVa	+1.3		48.4 [$^1J(\text{PD})$]
VI	116.7 (PPh) 38.8 (PPh ₂)	352.0 [$^1J(\text{PP})$], –27.9 [$^3J(\text{PP})$] 108.9 [$^2J(\text{PP})$], 0 [$^4J(\text{PP})$]	
VII	74.8 (PPh–Fe) 226.1 (PPh–PPh)	135 [$^1J(\text{PP})$]	
VIII	161.9 (PPh–Fe) –16.9 (PPh–PPh)	276.0 [$^1J(\text{PP}), \text{Fe–PPh–PPh}$] 252.9 [$^1J(\text{PP}), \text{PPh–PPh}$] 122.9 [$^2J(\text{PP}), \text{PPh–Fe–PPh}$] ±2.0 [$^2J(\text{PP}), \text{Fe–PPh–PPh–PPh}$]	
IX	110.2 (PPh–Fe) 84.2 (PPhH) 49.3 (PPh–PPh)	–427.7 [$^1J(\text{PP}), \text{PPh–PPh–PPh}$] –126.3 [$^2J(\text{PP}), \text{HPPh–PPhFe}$] +29.8 [$^3J(\text{PP}), \text{HPPh–PPhFe–PPh}$] –23.3 [$^2J(\text{PP}), \text{PPh–PPh–PPh}$] 0 [$^6J(\text{PP}), \text{HPPh–PPhH}$] 0 [$^4J(\text{PP}), \text{PPhFe–PPhH}$]	
X	Isomer A 135.6 Isomer B 145.0, 142.9	152 [$^2J(\text{PP})$]	

^a Werte relativ zu 85% H₃PO₄, extern. ^b Aus der näherungsweise durchgeführten Analyse der ^{31}P -NMR-Spektren.

mit Fe(CO)₂(η-C₅H₅)Br in Gegenwart von Diethylamin als Hilfsbase zugänglich.



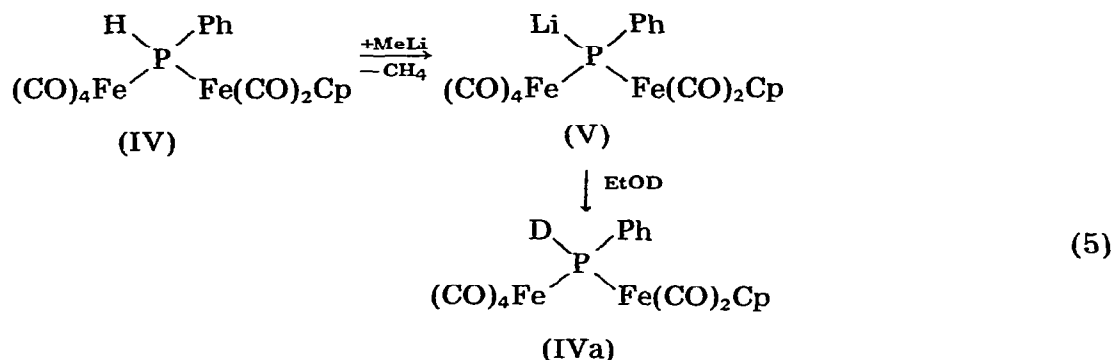
Die Verbindung IV fällt in Form rot-braun glänzender Kristalle an. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Dublett (mit Feinaufspaltung) bei $\delta(\text{P}) = -2.5$ ppm mit einer Kopplungskonstanten $^1J(\text{PH}) = 316$ Hz beobachtet, das bei ^1H -Entkopplung in ein Singulett überführt wird.

Versuche zur Deprotonierung von IV

Der Komplex IV sollte mit einem Äquivalent Methyllithium unter Bildung des Phosphidokomplexes V reagieren.

Die ursprünglich braunrote Farbe der Lösung von IV in THF war nach grün umgeschlagen. Die Bildung von V konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch nicht verfolgt werden. Jedoch liefert Zusatz von EtOD zur grünen Lösung Deutero-IV (IVa) ($^1J(\text{PD}) = 48.4$ Hz), was als Indiz für das Vorliegen des Phosphidokom-

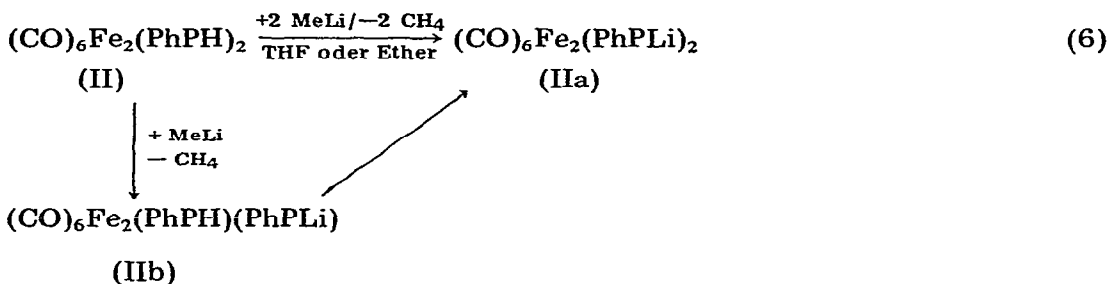
plexes oder einer tautomeren Form gelten kann.



Alle Versuche jedoch, die in der grünen Lösung vorliegende Spezies durch CH_3I oder Me_3SiCl in stabile Derivate zu überführen, scheiterten. Bei tiefen Temperaturen trat keine Reaktion ein, während sich V selbst ab -20°C rasch unter CO-Entwicklung zersetzte. Nach den Ergebnissen der ^{31}P -NMR-Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde dabei eine Reihe nicht identifizierbarer Produkte gebildet.

Deprotonierung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PhPH})_2$ mit Methyllithium und Folgereaktionen

Die Verbindung II reagiert mit zwei Äquivalenten Methyllithium unter Bildung des Phosphidokomplexes IIa.



Der Komplex IIa zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Raumtemperatur bis -70°C nur ein Singulett ($\delta(\text{P}) = +141.6$ ppm). Wir führen dies auf eine nahezu planare Anordnung der Substituenten am Phosphor oder eine im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Experiments rasch verlaufende Inversionsbewegung an den beiden P-Atomen zurück, die dadurch (statisch oder im zeitlichen Mittel) chemisch äquivalent werden.

Entsprechende Beobachtungen wurden, wie bereits von uns berichtet, auch für die am Phosphor asymmetrisch substituierten Komplexe *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PhPHLi})_2$, *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PhPSiMe}_3\text{Li})_2$, *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PhPLiSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{PPhLi})$ [10] und *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PhPLiC}_3\text{H}_6\text{PPhLi})$ sowie $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PhPLiC}_3\text{H}_6\text{PPhLi})$ [11] gemacht. Die Umgebung der P-Atome in diesen Verbindungen ist effektiv für die Zeitskala des NMR-Experiments planar. Sie treten demgemäss nicht als Diastereomerenpaare auf und zeigen nur ein Signal in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

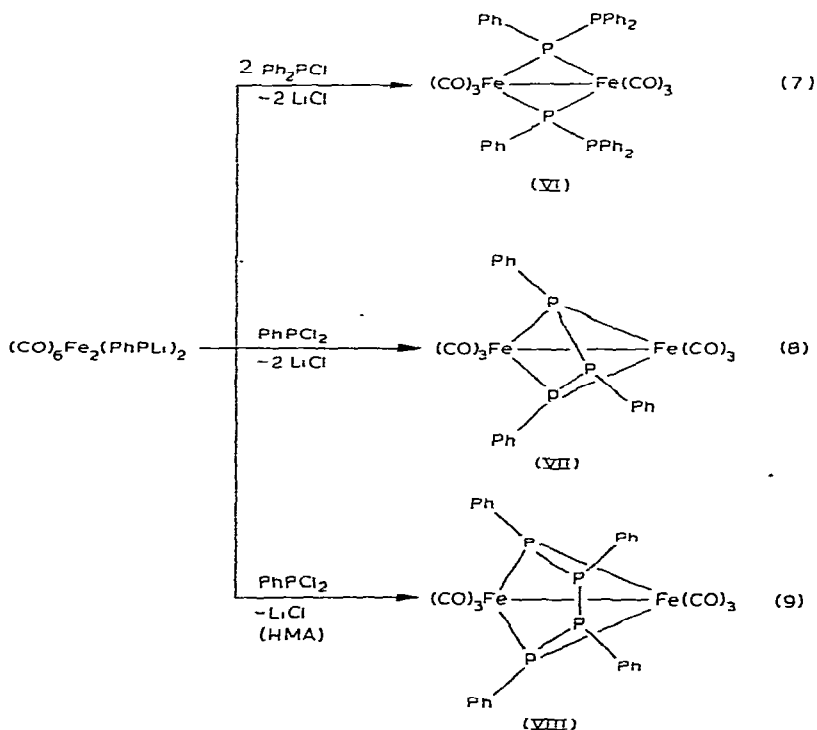
Die Frage, ob der Vierring in IIa als Ganzes ein fluktuierendes Verhalten aufweist, wie dies für Verbindungen des Typs $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ in der Literatur beschrieben wurde [6–8], kann auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht beantwortet werden.

Wird II nur mit einem Äquivalent MeLi umgesetzt, so weist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des so erhaltenen Produkts bei -60°C zwei etwas verbreiterte Singulets bei $\delta(\text{P}) = 80.0, 65.3$ ppm auf, von denen das eine ($\delta(\text{P}) = 80.0$ ppm) im nicht-entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum in ein Dublett ($J(\text{PH}) \cong 380$ Hz) aufspaltet. Dies spricht für das Vorliegen einer Spezies mit einer PhP- (Singulett) und einer PhPH-Einheit (Dublett).

Der Lithiumphosphidokomplex IIa enthält zwei anionische Phosphidobridgen, die als reaktive Zentren bei Umsetzungen mit Organoelementhalogeniden wirksam werden können. Die Umsetzung mit Phenylphosphorhalogeniden Ph_2PCl bzw. PhPCl_2 sollte zu Komplexen von brückenartig gebundenen Di-, Tri- oder (über einen Halogen-Metall-Austausch (HMA) [12]) Tetraphosphanen führen.

In Analogie zur Bildung von μ -Phosphidokomplexen $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{R}_2\text{P})_2$ aus Diphosphanen $\text{R}_2\text{P-PR}_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ können die Produkte VI–VIII formal als die Produkte der Reaktion des Tetraphosphans $\text{Ph}_2\text{PPPPhPPhPh}_2$, des Cyclo-triphosphans $(\text{PhP})_3$ [13] bzw. Cyclotetraphosphans, $(\text{PhP})_4$ [14] verstanden werden.

Die Verbindung VI bildet sich gemäss Reaktionsgleichung 7 in Form eines der drei möglichen Isomeren (Fig. 1, H durch Ph_2P ersetzt).



Die effektiv planare Anordnung der Substituenten am P-Atom in der Ausgangsverbindung IIa sowie die gegenseitige sterische Wechselwirkung der voluminösen Ph_2P -Einheiten dürften wohl der Grund für die stereochemisch einheitliche Synthese von VI sein.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes beobachtet man neben einem Singulett bei $\delta(\text{P}) = 80.3$ ppm (das wir dem symmetrischen Isomeren A der Ausgangsverbindung II zuordnen) das Linienmuster eines AA'BB'-Spinsystems. Durch Umkristallisation des Rohprodukts aus CH_2Cl_2 kann VI in reiner Form erhalten werden.

Die Umsetzung von IIa mit PhPCl_2 liefert VII im Gemisch mit VIII (neben einer Reihe weiterer bisher nicht identifizierter Produkte). Die Isolierung von VII und VIII aus dem Reaktionsgemisch gelang nicht. Beide Verbindungen konnten jedoch zweifelsfrei ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden durch Vergleich mit den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der nach einem anderen Verfahren erhaltenen Komplexe (siehe unten).

Reaktionen von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPH})_2$ (II) mit Elektrophilen in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase

Zum weiteren Studium der Reaktivität der PH-Gruppe im Komplex II sollten Reaktionen mit Elektrophilen in Gegenwart von NEt_3 untersucht werden. Als Elektrophile wurden sowohl Organophosphorverbindungen wie PhPCl_2 , $\text{IPhP}-\text{PPhI}$ [15] als auch Mehrfachbindungssysteme wie z.B. Formaldehyd eingesetzt.

Dichlorphenylphosphin, PhPCl_2 , reagiert mit II unter Bildung des ungewöhnlichen Vierkernkomplexes IX neben wenig an sich erwartetem Zweikernkomplex VII, der nicht in reiner Form isoliert werden konnte.

Von den zehn möglichen Isomeren von IX wurde nur eines gebildet. Sein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum [16] ist vom Typ AA'BB'C und spricht für das Vorliegen einer durch P_C verlaufenden Symmetrieebene. Die detaillierte ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung sowie Modellbetrachtungen machen eine äquatoriale Anordnung der Ph-Gruppen an den P-Atomen (A, A') bzw. axiale Anordnung an den P-Atomen (B, B') wahrscheinlich.

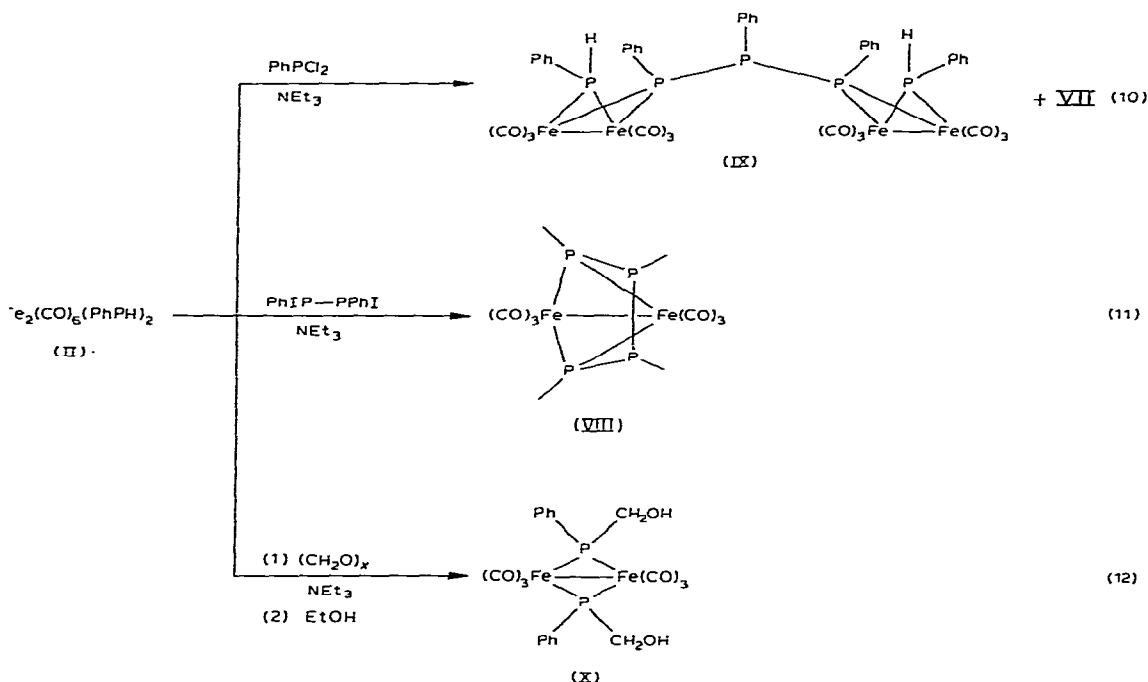
Die Umsetzung von II mit 1,2-Diphenyl-1,2-diiod-diphosphan [15] in Gegenwart von Triethylamin liefert VIII. Das asymmetrische Isomer von II reagiert offensichtlich langsamer ab als das symmetrische und wird daher in den Rohprodukten unvollständig abgelaufener Umsetzungen nach Gl. 11 bevorzugt gefunden.

Neben diesen Reaktionen, bei denen die Hilfsbase in stöchiometrischer Menge zur Abspaltung von HX eingesetzt wurde, waren Umsetzungen von II mit Mehrfachbindungssystemen von Interesse. Hier übernimmt die organische Base die Rolle eines Katalysators, der die deprotonierte Form von II in niedriger Gleichgewichtskonzentration liefert. Diese kann dann als P-Nucleophil mit dem Mehrfachbindungssystem reagieren.

Formaldehyd (als Paraformaldehyd eingesetzt) setzt sich mit II in Gegenwart von NEt_3 unter Bildung der Hydroxymethylverbindung X um. Sie fällt in Form zweier Isomeren an, die sich durch die relative Position der Ph- und CH_2OH -Gruppen unterscheiden (Tab. 1).

Es sei jedoch erwähnt, dass X zunächst als Acetal komplizierter Struktur anfällt (intra- und intermolekulare Acetalisierung zwischen X und überschüs-

sigem Formaldehyd). Nach Zugabe von Ethanol zum öligen bis zähen Reaktionsprodukt beobachtet man anstelle der zahlreichen Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta(\text{P}) = 120$ ppm bis $\delta(\text{P}) = 150$ ppm) nur noch ein Singulett bei $\delta(\text{P}) = 135.6$ ppm (symmetrisches Isomer) sowie ein AB-Quartett mit $\delta(\text{P}) = 142.9$ und 145.0 ppm und $^2J(\text{PP}) = 152.0$ Hz (asymmetrisches Isomer). Die Verbindung X wurde offensichtlich durch eine Umacetalisierung zwischen den Acetalen von X und Ethanol gebildet.



Das symmetrische Isomer kristallisiert aus einer gesättigten Lösung des Rohprodukts der Umsetzung bei Zugabe von Ethanol in reiner Form aus. Das verbleibende asymmetrische Isomer kann durch Umkristallisation aus 1,2-Dichlorethan gereinigt werden.

Die Bildung von X aus II und Paraformaldehyd ist reversibel. Wird X auf $70\text{--}80^\circ\text{C}$ erhitzt, so bildet sich II im Gleichgewicht mit Formaldehyd zurück.

Mit X liegt ein interessanter Phosphidokomplex vor, der über eine funktionelle Gruppe am P-Atom verfügt. Reaktionen dieses Verbindungstyps sind Gegenstand laufender Arbeiten.

Experimentelles

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Ref. 1. Die Kernresonanzspektren wurden an einem FT 80A-Gerät der Fa. Varian Ass., Paolo Alto, aufgenommen. PhIP-PPhI wurde durch Spaltung von $(\text{PhP})_5$ mit Iod dargestellt [17], PhPH_2 nach Ref. [18].

Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Phenylphosphan

(a) *Darstellung von Tetracarbonylphenylphosphaneisen(0) (I)*. Zu einer Lösung von 39.2 g (0.2 Mol) Pentacarbonyleisen(0) in 150 ml wasserfreiem n-Octan wurden unter strengem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit 11.0 g (0.1 Mol) Phenylphosphan gegeben und die Mischung unter kräftigem Rühren ca. 50 h auf 80–90°C erhitzt. Anschliessend wurden all flüchtigen Anteile bei 0.1 Torr/20°C abgezogen. Die Verbindung I fiel dann als orange-gelbes Öl an, dessen Reinheit ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch überprüft wurde (Tab. 1). Ausbeute: 22.2 g (80%, bezogen auf PhPH_2).

(b) *Darstellung von Bis(μ^2 -phenylphosphido)-hexacarbonyldieisen(0) (II)*. Pentacarbonyleisen(0) (42 g, 0.21 Mol) und Phenylphosphan (17 g, 0.15 Mol) wurden in 150 ml n-Octan gelöst und 48 h bei 100–105°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Anteile bei 0.1 Torr/20–50°C verblieb ein dunkelbrauner Festkörper (30 g), der in 100 ml Petrolether (60–80°C) gelöst und über eine Schicht Kieselgel 60 (Merck) filtriert wurde. Bei –20°C erhielt man II in dunkelorange Kristallen. Ausbeute: 33.6 g (95%) (Gef. C, 43.48; H, 2.56; P, 11.93. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$ ber.: C, 43.42; H, 2.43; P, 12.44%. Mol.-Gew. 497.7). IR: $\nu(\text{CO})$: 2062, 2025, 1995, 1984, 1972 cm^{-1} (Nujol).

(c) *Darstellung von Bis(μ^3 -phenylphosphido)-nonacarbonyltriseisen(0) (III)*. Eine Lösung von 10 g (0.05 Mol) Pentacarbonyleisen(0) und 4.0 g (0.036 Mol) Phenylphosphan in 150 ml n-Octan wurde 72 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile verblieb ein rotbrauner Festkörper, der neben wenig II vorwiegend III enthielt. Umkristallisation aus Petrolether (60–80°C) bei –20°C lieferte III in reiner Form. Ausbeute: 8.0 g (70%).

Darstellung von IV

Zu einer Lösung von 2.87 g (10.3 mMol) I und 2.59 g (10.1 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-CpBr}$ in 20 ml Dichlormethan wurden bei 20°C 7.3 g (100 mMol) Diethylamin getropft. Nach zweistündigem Rühren wurde von gebildetem $\text{NEt}_2\text{H}_2\text{Br}$ abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Die dabei erhaltenen braunroten Kristalle wurden aus einem Gemisch von Ether und Petrolether (40–60°C) umkristallisiert. Ausbeute: 2.86 g (62%) (Gef. C, 45.00; H, 2.55; P, 6.99. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}$ ber.: C, 44.98; H, 2.44; P, 6.84%. Mol.-Gew. 453.92). IR: $\nu(\text{CO})$: 2025, 2009, 1998, 1974, 1940, 1921 cm^{-1} (n-Hexan).

Deprotonierung von II

3 g (6 mMol) II wurden in 100 ml absolut trockenem Diethylether gelöst und unter Rühren mit 8 ml einer 1.5 N Lösung von Methyllithium in Diethylether versetzt. Die Gasentwicklung (CH_4) zeigte den Ablauf der Reaktion an. Diese Lösung wurde direkt für die Folgereaktionen weiter verwendet. Für NMR-Untersuchungen wurde die Deprotonierung von II in Tetrahydrofuran durchgeführt, da sich dabei Lösungen von IIa in höherer Konzentration erhalten lassen.

Reaktionen von IIa. Darstellung von Bis(μ -1,1,2-triphenyldiphosphido- P^1)hexacarbonyldieisen(0) (VI), (μ -1,2,3,4-Tetraphenyltetraphosphido- P^1, P^4)hexacarbonyldieisen(0) (VIII) sowie (μ -1,2,3-triphenyltriphosphido- P^1, P^3)hexacarbonyldieisen(0) (VII)

Zu der oben erhaltenen Lösung von IIa wurden die entsprechenden molaren Mengen an Ph_2PCl (2.6 g, 12 mMol) bzw. PhPCl_2 (2.1 g, 12 mMol) unter Rühren gegeben und nach ca. 12 h alle flüchtigen Anteile der Reaktionsgemische im Vakuum (0.1 Torr/20°C) entfernt. Im Falle der Umsetzung von II mit Ph_2PCl wurde das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen, abfiltriert und das Filtrat auf -20°C abgekühlt. VI fiel dabei in Form orangefarbener Nadeln an. Ausbeute: 0.77 g (45%) (Gef.: C, 58.04; H, 3.58; P, 14.03. $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$ ber.: C, 58.23; H, 3.49; P, 14.30%. Mol.-Gew. 866.3). IR: $\nu(\text{CO})$: 2050, 2015, 1995, 1968, 1955 (Schulter) cm^{-1} (Nujol).

Das Rohprodukt der Umsetzung von II mit PhPCl_2 enthielt, wie die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigten, ein Gemisch der Verbindungen VII, VIII und IX neben wenig II. Versuche, dieses Produktgemisch durch Umkristallisation oder Dünnschichtchromatographie in seine Komponenten zu trennen, scheiterten.

Reaktion von II mit PhPCl_2 in Gegenwart von NEt_3

Zu 50 ml einer etherischen Lösung von 3.0 g (6 mMol) II wurden 1.2 g (12 mMol) NEt_3 gegeben und unter Rühren 2.1 g (11.7 mMol) PhPCl_2 im Verlauf von 2 h zugetropft. Nach Abfiltrieren von ausgeschiedenem Triethylaminhydrochlorid wurde das Filtrat soweit im Vakuum (10 Torr/20°C) eingeeengt, bis das Produkt anfang auszukristallisieren. IX fiel bei -20°C in rotbraunen Kristallen an. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte die Anwesenheit geringer Mengen an VII an. Nach zweimaligem Umkristallisieren konnte IX in reiner Form erhalten werden, während es nicht gelang, VII in analytisch reinem Zustand zu isolieren. Ausbeute an IX: 1.16 g (35%) (Gef.: C, 45.88; H, 2.40; P, 13.52. $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{P}_5$ ber.: C, 45.78; H, 2.47; P, 14.05%. Mol.-Gew. 1101.9). IR: $\nu(\text{CO})$: 2050, 2018, 1998, 1970 cm^{-1} (Nujol).

Reaktion von II mit PhIP-PPH in Gegenwart von NEt_3

In 100 ml Diethylether wurden 3.0 g (6 mMol) II gelöst und 1.2 g NEt_3 zugegeben. Zu dieser Lösung wurden 2.8 g (6 mMol) PhIP-PPH in kleinen Portionen gegeben. Nach dreistündigem Rühren wurde das bei der Reaktion gebildete NEt_3HCl abfiltriert und das Filtrat im Vakuum (0.1 Torr/20°C) eingedampft. Das Rohprodukt enthielt, wie das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte, ca. 50% des gewünschten Komplexes VIII neben einer grossen Zahl nicht identifizierbarer Nebenprodukte. Nach mehrmaligem Waschen des Rohprodukts mit kleinen Mengen an Petrolether (60–80°C) konnte ein Teil der Verunreinigungen abgetrennt werden. Umkristallisation aus Petrolether lieferte VIII analytisch rein. Ausbeute (an reinem Produkt): 1.5 g (35%) (Gef.: C, 50.67; H, 2.90; P, 17.18. $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_4$ ber.: C, 50.60; H, 2.83; P, 17.39%. Mol.-Gew. 712.1). IR: $\nu(\text{CO})$: 2054, 2016, 1996, 1970 cm^{-1} (Nujol).

Umsetzung von II mit Paraformaldehyd

3.0 g (6 mMol) II wurden in 80 ml Toluol gelöst und 1.2 g (12 mMol) NEt_3 zugegeben. In diese Lösung trug man 2.0 g (68.9 mMol) Paraformaldehyd ein und rührte 12 h bei 60°C . Anschliessend wurde von überschüssigem Paraformaldehyd abfiltriert und alle flüchtigen Anteile aus dem Filtrat bei 0.1 Torr/20°C entfernt. Den verbleibenden öligen Rückstand nahm man mit 15 ml Ethanol auf. Nach kurzer Zeit fielen gelbe Kristalle aus, die über eine Umkehrfritte

abfiltriert wurden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte, dass es sich um das symmetrische Isomer handelte. Aus dem Filtrat konnte durch Umkristallisieren aus Isopropanol das asymmetrische Isomer in reiner Form erhalten werden. Gesamtausbeute (symmetrisches und asymmetrisches Isomer): 2.51 g (75%) (Gef.: C, 43.45; H, 3.04; P, 10.79. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{O}_8\text{P}_2$ ber.: C, 43.05; H, 2.89; P, 11.10%. Mol.-Gew. 557.98). IR: $\nu(\text{CO})$: 2052, 2013, 1986, 1970, 1958 cm^{-1} ; $\nu(\text{OH})$: 3400 cm^{-1} (Nujol).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann, Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, Herrn Dr. H. Habel, Metallgesellschaft AG, Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim (Harz), Herrn Prof. Dr. H. Harnisch, Hoechst AG, Herrn Dr. G. Wunsch BASF AG, sowie Herrn Dr. F. Jenkner, Chemische Fabrik Kalk, danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien.

Literatur

- 1 IX. Mitteilung: W.S. Sheldrick, S. Morton und O. Stelzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 475 (1981) 232.
- 2 O. Stelzer, in E.J. Griffith und M. Grayson (Herausg.), *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 9, Wiley Interscience New York, London, Sydney, Toronto, 1977. S. 1: C.A. McAuliffe und W. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1979, S. 1.
- 3 P.M. Treichel, W.M. Douglas und W.K. Dean, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1615; P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1609.
- 4 V.D. Bianco und S. Doronuo, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 431; B.K. Deo, M.B. Hall, R.F. Fenske und L.F. Dahl, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 413; R.G. Austin und G. Urry, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3359; W. Hieber und E. Winter, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1037.
- 5 M. Baacke, S. Morton, G. Johannsen, N. Weferling und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1328.
- 6 R.D. Adams, F.A. Cotton, W.R. Cullen, D.L. Hunter und L. Mihichuk, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1395.
- 7 W. Clegg, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1609.
- 8 C.M. Bartisch und C.S. Kraihanzel, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 735.
- 9 R.E. Dessy, A.L. Rheingold und G.D. Howard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 746.
- 10 G. Johannsen und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3438.
- 11 M. Baacke, S. Morton, O. Stelzer und W.S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1343.
- 12 F.G. Mann und M.J. Pragnell, *J. Chem. Soc. C*, (1966) 916; F.G. Mann und A.J.H. Mercer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, (1972) 2548.
- 13 M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 432 (1977) 67.
- 14 M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm und G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 558.
- 15 N.G. Feshchenko, T.V. Kovaleva und A.V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 2184, 2188; *Chem. Abstr.*, 72 (1970) 43796t; N.G. Feshchenko, Zh.K. Gorbatenko, T.V. Kovaleva und A.V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 284; *Chem. Abstr.*, 77 (1972) 48590j; N.G. Feshchenko, Z.V. Kovaleva und A.V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 287; *Chem. Abstr.*, 77 (1972) 48569j; N.G. Feshchenko, T.V. Kovaleva und E.A. Melnichuk, *Zh. Obshch. Khim.*, 46 (1976) 252; *Chem. Abstr.*, 85 (1967) 5779a.
- 16 S. Hietkamp, O. Stelzer, M. Engelhardt und G. Hägele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 475 (1981) 131.
- 17 H. Hoffmann und R. Grünwald, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 186.
- 18 F. Pass und H. Schindlbaur, *Monatsh. Chem.*, 90 (1959) 148.