

## Preliminary communication

---

# DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLLEN

## XXX\*. VERSUCHE ÜBER ABFANGREAKTIONEN VON PHOSPHINOTHIOYLIDENEN MIT HILFE VON METALLKOMPLEXEN

EKKEHARD LINDNER\* und GERHARD A. WEISS

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Dezember 1982)

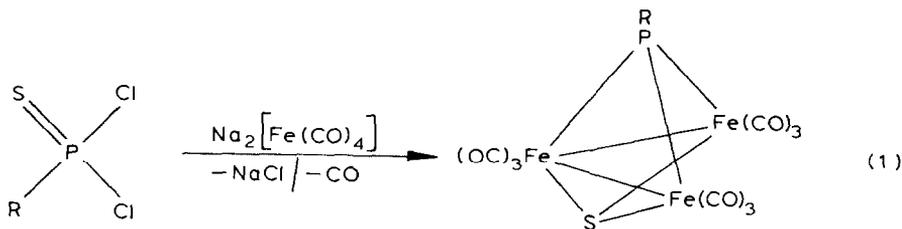
### Summary

By reaction of  $RP(S)Cl_2$  with  $Na_2[Fe(CO)_4]$  in ether at  $20^\circ C$  the  $P=S$  bond is cleaved under the formation of the iron complexes  $(\mu_3-S)(\mu_3-RP)Fe_3(CO)_9$  ( $R = CH_3, 4-CH_3OC_6H_4$ ). The structures are discussed on the basis of their mass, IR and NMR spectra.

Eine soeben von Seyferth et al. [2] erschienene Publikation, in der über Darstellung und Eigenschaften von  $(\mu_3\text{-Thio})(\mu_3\text{-organophosphido})$  tris(tricarbonyl-eisen)( $2Fe-Fe$ )-Komplexen berichtet wird, veranlasst uns eigene, unabhängig von dieser Arbeit erzielte Ergebnisse mitzuteilen. Kürzlich konnten wir mehrfach zeigen [3–7], dass sich die  $P=S$ -Gruppe infolge ähnlicher Kovalenzradien und vergleichbarer Elektronegativitätswerte von Phosphor und Schwefel bei der hetero- $P=S$ -analogen Alkintrimerisierung wie ein Alkin verhält. Dies gilt nicht nur für die dabei auftretenden Intermediate wie den Heterometallacyclopentadienen, sondern auch für die Endprodukte der Trimerisierung.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über  $P=S$ -Systeme interessierten wir uns auch für die Erzeugung und den Nachweis der hochreaktiven Phosphinothioylidene, die wir zunächst mit Hilfe von Eisencarbonylspezies abzufangen versuchten. Setzt man hierzu bei  $20^\circ C$  eine etherische Suspension von  $Na_2[Fe(CO)_4]$  mit  $RP(S)Cl_2$  ( $R = CH_3, 4-CH_3OC_6H_4$ ) gemäss. Gl. 1 um, so erhält man in bis zu 10 proz. Ausbeute überraschenderweise die dreikernigen, phosphor- und schwefelverbrückten, dunkelroten Eisenkomplexe  $(\mu_3-S)(\mu_3-$

\*Für XXIX. Mitteilung siehe Lit. 1.



$\text{RPFe}_3(\text{CO})_9$ , welche sich in unpolaren Solventien mässig, in polaren dagegen gut lösen. Im Gegensatz zur *p*-Methoxyverbindung ist das Methylderivat empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Die chemischen, physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften decken sich im wesentlichen mit denjenigen der von Seyferth [2] isolierten Phenyl-, *p*-Tolyl- und *t*-Butyl-Komplexe. Als Ursache für die Spaltung der P=S-Bindung kann bevorzugte Bildung der thermisch relativ stabilen Eisencluster vermutet werden.

In Form der Molekülpeaks und Spaltprodukte geben die Massenspektren einen deutlichen Hinweis auf die Anwesenheit von neun CO- und einem RP- und S-Liganden sowie auf drei Eisenatome im Gerüst. Ausgehend von den Molekülpeaks beobachtet man die schrittweise Eliminierung aller neun CO-Moleküle, bis hin zum Basispeak für das  $[(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3]^+$ -Skelett ( $m/e = 246$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ); 338 ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ )). Als weitere wichtige Fragmente konnten  $[\text{PFe}_3\text{S}]^+$  ( $m/e = 231$ ) und  $[\text{Fe}_3\text{S}]^+$  ( $m/e = 200$ ) nachgewiesen werden.

Die IR-Spektren (vgl. Tab. 1) der Eisenverbindungen zeigen im  $5\mu$ -Bereich sechs meist gut aufgelöste CO-Absorptionen (in *n*-Hexan).

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR- UND NMR-DATEN DER KOMPLEXE  $(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ 

	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm) <sup>b</sup>	$\delta(^1\text{H})$ (ppm) <sup>c</sup>	$J$ (Hz)	
$\text{R} = \text{CH}_3$	2088 s, 2057 sst, 2036 sst, 2017 st, 2003 m-st, 1998 (sch)	360.9	2.41 (d) $\text{PCH}_3$	$^2J(\text{HP})$	12.5
$\text{R} = \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ 	2085 s-m, 2055 sst, 2035 sst, 2015 st, 2002 m, 1998 m	359.3	3.86 (s) $\text{CH}_3\text{O}$ 6.97 (q) $\text{H}_b$ 7.50 (q) $\text{H}_a$	$^4J(\text{H}_b\text{P})$ $^3J(\text{H}_b\text{H}_a)$ $^3J(\text{H}_a\text{P})$ $^3J(\text{H}_a\text{H}_b)$	1.8 9.0 11.5 9.0

<sup>a</sup>In *n*-Hexan. <sup>b</sup>In  $\text{CHCl}_3$ . <sup>c</sup>In  $\text{CDCl}_3$ .

Die grosse Tieffeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale ist charakteristisch für  $\mu_3$ -verbrückten Phosphor und steht im Einklang mit den Resonanzsignalen bereits beschriebener, analoger Eisenkomplexe [2]. Im Vergleich zu den Aus-

gangsverbindungen  $\text{RP(S)Cl}_2$  [8] sind die HP-Kopplungskonstanten in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden untersuchten Komplexe deutlich geringer, ferner weisen die Protonen der Methylspezies eine Hochfeldverschiebung auf.

Von  $(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-4-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  ist eine Röntgenstrukturanalyse im Gange, über deren Ergebnisse demnächst an anderer Stelle berichtet wird.

### Experimentelles

#### Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Eisenkomplexe

$(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ). Zu einer Suspension von 10 mmol  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  in 200 ml Diethylether tropft man bei  $20^\circ\text{C}$  innerhalb von 5 h eine Lösung von 10 mmol  $\text{RP(S)Cl}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ) in 100 ml Ether. Nach 12 h Rühren wird das Solvens bei  $20^\circ\text{C}$  im Vakuum abgezogen und der entsprechende dunkelrote Eisenkomplex aus dem Rohprodukt mit dreimal 100 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingeeengt und säulenchromatographisch aufgearbeitet ( $l = 0.2$  m,  $\phi = 25$  mm, Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3/\text{n-Hexan} = 1/7$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ); n-Hexan ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ )) und aus n-Hexan bei  $-25^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Dabei erhält man in beiden Fällen dunkelrote Kristalle.

(1)  $(\mu_3\text{-Methylphosphido})(\mu_3\text{-thio})\text{tris}(\text{tricarboneisen})(2\text{Fe-Fe})$ . Einwaage 2.14 g (10 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  und 1.49 g (10 mmol)  $\text{CH}_3\text{P(S)Cl}_2$  [9]. Schmp.  $117^\circ\text{C}$ . (Gef.: C, 24.29; H, 0.59; S, 6.59; Molmasse massenspektrometr., 498 (bez. auf  $^{56}\text{Fe}$ ).  $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PS}$  ber.: C, 24.13; H, 0.61; S, 6.44%; Molmasse 497.7).

(2)  $(\mu_3\text{-4-Methoxyphenylphosphido})(\mu_3\text{-thio})\text{tris}(\text{tricarboneisen})(2\text{Fe-Fe})$ . Einwaage 2.14 g (10 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  und 2.41 g (10 mmol)  $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-P(S)Cl}_2$  [10]. Luftstabile Kristalle vom Schmp.  $105^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 32.70; H, 1.18; S, 5.32; Molmasse massenspektrometr., 590 (bez. auf  $^{56}\text{Fe}$ ).  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{Fe}_3\text{O}_{10}\text{PS}$  ber.: C, 32.58; H, 1.20; S, 5.44%; Molmasse 589.8).

**Dank.** Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 E. Lindner, K.A. Starz, H.-J. Eberle und W. Hiller, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 2 D. Seyferth und H.P. Withers, Jr., Organometallics, 1 (1982) 1294.
- 3 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Angew. Chem., 93 (1981) 821; 93 (1981) 822; Angew. Chem., Int. Ed., 20 (1981) 787; 20 (1981) 788.
- 4 E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, J. Organometal. Chem., 210 (1981) C37.
- 5 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Chem. Ber., 114 (1981) 3281; E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, J. Organometal. Chem., 218 (1981) 41.
- 6 E. Lindner, C.-P. Krieg, S. Hoehne und A. Rau, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 1487.
- 7 E. Lindner, F. Bouachir und S. Hoehne, Chem. Ber., 116 (1983) 46.
- 8 L. Maier, Phosphorus, 4 (1974) 41.
- 9 F.W. Hoffmann, D.H. Wadsworth und H.D. Weiss, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 3945.
- 10 H.Z. Lecher, R.A. Greenwood, K.C. Whitehouse und T.H. Chao, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956) 5018.