

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLEN

XL *. THIOPHOSPHINITO-KOMPLEXE VON EISEN UND IHRE POTENTIELLE VERWENDUNG FÜR DIE P=S-HETEROANALOGE ALKINTRIMERSIERUNG

EKKEHARD LINDNER* und CLAUS-PETER KRIEG

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

(Eingegangen den 15. Februar 1984)

Summary

The stable thiophosphinito complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-PR}_2=\text{S}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$, C_6H_5) are obtained from the secondary phosphane sulphides R_2HPS and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in the presence of NEt_3 . The phenyl compound is also formed by the action of $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}]$ on $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$. CO can neither thermally nor photochemically be replaced by the S atom of the R_2PS group. In the presence of activated alkynes no reaction occurs. The mass, IR and NMR spectra of the thiophosphinito complexes are discussed.

Zusammenfassung

Aus den sekundären Phosphansulfiden R_2HPS ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$, C_6H_5) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ erhält man bei Gegenwart von NEt_3 die stabilen Thiophosphinito-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-PR}_2=\text{S}$. Die Phenylverbindung entsteht auch bei der Einwirkung von $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}]$ auf $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$. CO lässt sich weder thermisch noch photochemisch durch das S-Atom der R_2PS -Gruppe verdrängen. In Gegenwart aktivierter Alkine tritt keine Reaktion ein. Die Massen-, IR- und NMR-Spektren der Thiophosphinito-Komplexe werden diskutiert.

Einleitung

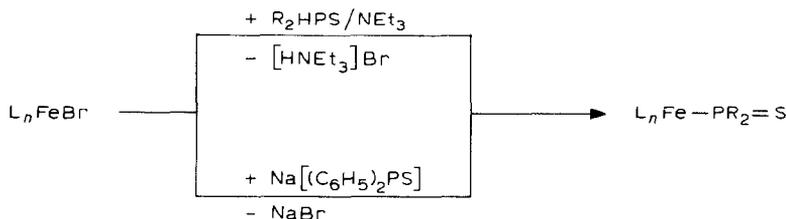
Bei der P=S-heteroanalogen Alkintrimerisierung treten die S- und P-isomeren Metallacyclopentadiene $\text{L}_n\text{M-S=PR}_2\text{-C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{R}^1)$ bzw. $\text{L}_n\text{M-PR}_2=\text{S-C-}$

* Für XXXIX. Mitteilung siehe Lit. 1.

$(\overline{R^1})=\overline{C(R^1)}$ ($L_n M = (OC)_4 M$ ($M = Mn, Re$), $(\eta^5-C_5H_5)Ni$; $R = CH_3, C_6H_5$; $R^1 = CF_3, CO_2CH_3, CO_2C_2H_5, CO_2C_6H_{11}, CO_2H$) [2,3] auf, welche im Falle der S-Isomeren für $L_n M = (OC)_4 Mn$ mit weiterem Alkin über verschiedene, in derivatisierter Form isolierbare Zwischenstufen [4] zu Manganabicycloheptadienen abreagieren [5]. Letztere liefern bei der Oxidation oder Entschwefelung mit Raney-Nickel funktionalisierte Thiophene bzw. Phospholkomplexe [5]. Lässt man auf die sechsgliedrigen Heterocyclus $[(OC)_4 Mn-S=PR_2]_2$ anstelle von Alkinen Isothiocyanate einwirken, so gewinnt man neuartige, tricyclische Dimangananonadiene [6]. Wegen des Fehlens austauschbarer Liganden bleibt die P=S-bezogene Alkintrimerisierung am Nickelsystem auf der Stufe des Metallacyclopentadiens stehen. Es lag daher nahe, nach einem ähnlichen Komplexrumpf zu suchen, der die geforderte Bedingung erfüllt. Dafür geeignet sollte die noch nicht beschriebene CO-haltige Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)-S=PR_2]_n$ ($n = 1$ oder 2) sein. Sie würde nicht nur den notwendigen zusätzlichen Liganden enthalten, sondern auch eine potentielle Möglichkeit für den bisher noch ausstehenden Zugang zu einem dreigliedrigen Ringsystem [7,8] des Typs $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)-S=PR_2$ bieten, das als Ausgangspunkt für die P=S-heteroanaloge Alkintrimerisierung betrachtet wird.

Resultate und Diskussion

Zum Syntheseversuch von $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)-S=PR_2]_n$ boten sich vor allem zwei Wege an. Ausgehend von $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2X$ ($X = I, Br$) führt die Substitution eines CO-Moleküls durch sekundäre Phosphansulfide, im Gegensatz zur Reaktion mit Triphenylphosphan [9,10], auch bei Anwendung unterschiedlichster Bedingungen (THF, 1,2-Dimethoxyethan, Toluol; thermisch oder photochemisch) nicht zum Erfolg. In Analogie zum Mangansystem [11] wäre dann eine Halogenwasserstoffabspaltung [12] denkbar gewesen. Wegen der günstigen Erfahrungen bei $BrMn(CO)_5$ [13] wurde $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2Br$ anschliessend gleichzeitig mit NEt_3 und dem betreffenden sekundären Phosphansulfid behandelt. Jedoch entstehen hier unter HBr-Eliminierung in guter Ausbeute die hellgelben, luftstabilen, bei $20^\circ C$ in chlorierten Kohlenwasserstoffen leicht zersetzlichen Thiophosphinito-eisen-Komplexe $L_n Fe-PR_2=S$, von denen bisher nur die auf andere Weise erhaltenen Derivate mit $R = CH_3$ [14] und $R = CF_3$ [15] bekannt waren. Von $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2-P(CF_3)_2=O$ wurde die Kristallstruktur bestimmt [16]. Ausserdem ist kürzlich das durch Schwefelung von $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2-As(t-Bu)_2$ gewonnene Arsenhomologe [17] von $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2-P(t-Bu)_2=S$ beschrieben worden.



($L_n Fe = (\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2$, $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, t-C_4H_9, c-C_6H_{11}, C_6H_5$)

TABELLE 1

ELEKTRONENSTOSSINDUZIERTE MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE $L_n\text{Fe-PR}_2=\text{S}$ ($L_n\text{Fe} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$) (70 eV, 200 °C; m/e , Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Basispeak mit $I=100\%$)

R = CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	Fragment
270 (2)	298 (1)					[M] ⁺ ^a
242 (53)	270 (45)	298 (32)	326 (18)	378 (16)	366 (26)	[M - CO] ⁺
214 (100)	242 (100)	270 (100)	298 (53)	350 (100)	338 (100)	[M - 2 CO] ⁺
198 (30)	214 (35)	228 (23)	242 (37)	268 (12)		[C ₅ H ₅ FeHP(S)R] ⁺
			186 (42)		186 (81)	[C ₅ H ₅ FeP(S)H ₂] ⁺
184 (36)	184 (62)	184 (47)	184 (100)	184 (47)		[C ₅ H ₅ FePS] ⁺
121 (40)	121 (56)	121 (38)	121 (35)	121 (28)	121 (37)	[C ₅ H ₅ Fe] ⁺

^a Durch Felddesorptionsmassenspektren (8 kV) eindeutig belegt, siehe experimenteller Teil.

Aus $L_n\text{Fe-PR}_2=\text{S}$ lässt sich weder thermisch noch photochemisch ein CO-Molekül durch das Phosphinit-S-Atom verdrängen. Von den zahlreichen Zersetzungsprodukten sind $[L_n\text{Fe}]_2$ und Ferrocen eindeutig charakterisiert worden. Ähnliche Ergebnisse liegen bei verwandten Systemen vor [15,17]. Die P=S-haltigen Komplexe $L_n\text{Fe-PR}_2=\text{S}$ sind so stabil, dass auch in Gegenwart von elektronenarmen Alkinen keine definierte Reaktion [18,19], insbesondere im Hinblick auf die Bildung eines Heteroferracyclopentadiens eintritt.

Die Zusammensetzung der Eisenverbindungen ergibt sich nur aus den Felddesorptions-Massenspektren zweifelsfrei. In den elektronenstossinduzierten Spektren beobachtet man die Molekülpeaks nicht oder nur mit sehr geringer Intensität (vgl. Tab. 1). Sie zeigen ein einheitliches, für den Verbindungstyp charakteristisches Fragmentierungsschema. Dem zweifachen CO-Austritt schliesst sich zunächst eine Alkeneliminierung an, der Abbau des zweiten P-Organylliganden führt zum $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FePS}]^+$ -Ion. Mit relativ hoher Intensität tritt auch das Bruchstück $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]^+$ auf.

Entsprechend der symmetrischen und antisymmetrischen C≡O-Valenzschwingung erscheinen in den IR-Spektren der Eisenkomplexe je zwei scharfe Absorptionen (vgl. Tab. 2), die mit zunehmendem +I-Effekt der P-Organylliganden eine langwellige Verschiebung erfahren. Verglichen mit dem Arsenhomologen [17] stellt man bei $L_n\text{Fe-P}(\text{t-Bu})_2=\text{S}$ eine Frequenzerniedrigung von $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ fest. Eine Gegenüber-

TABELLE 2

EINIGE CHARAKTERISTISCHE ABSORPTIONEN (CM⁻¹) IN DEN IR-SPEKTREN DER KOMPLEXE $L_n\text{Fe-PR}_2=\text{S}$ ($L_n\text{Fe} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$)

R = CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	Zuordnung
2030st-sst	2027st-sst	2026st-sst	2012st-sst	2017st-sst	2034st-sst	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$ ^a
1982sst	1980sst	1979sst	1969sst	1974sst	1987sst	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{O})$
625m	625m	624m	628m	628m	628m	$\nu(\text{P}=\text{S})$ ^b
589m	587m	586m	604m	589m	605m	$\delta(\text{FeCO})$ ^{b,c}
574m	568m	578sch	593m	576sch	584m	
560m	552m	565m	570m	568m	568m	
			554m			

^a In CCl₄. ^b In KBr. ^c In Polyethylen.

stellung von $L_n\text{Fe-PPH}_2=\text{S}$ und $L_n\text{Fe-PPH}_2=\text{O}$ [20] zeigt den umgekehrten Effekt. Bezüglich des elektronischen Effekts sind die $\text{PR}_2=\text{S-}$ also zwischen den $\text{AsR}_2=\text{S-}$ und $\text{PR}_2=\text{O-}$ Liganden einzuordnen. Die $\text{P}=\text{S}$ -Valenzschwingung lässt sich eindeutig zwischen 624 und 628 cm^{-1} festlegen. Für die $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppierung sind auf Grund der niedrigen Symmetrie des ganzen Moleküls vier IR-aktive FeCO -Deformationsschwingungen zu erwarten. Mit Ausnahme der *t*-Butyl-Verbindung konnten jedoch jeweils immer nur drei Banden im fraglichen Bereich eindeutig zugeordnet werden.

In den ^{31}P -NMR-Spektren der Eisenkomplexe $L_n\text{Fe-PR}_2=\text{S}$ (vgl. Tab. 3) findet man die bei P-Metallkoordinierung übliche Tieffeldverschiebung gegenüber den Liganden R_2HPS , die mit ca. 55 ppm auffallend konstant ist.

Vergleicht man die ^1H -NMR-Spektren der Eisenkomplexe $L_n\text{Fe-PR}_2=\text{S}$ und der Liganden R_2HPS miteinander, so fällt neben der Hochfeldverschiebung der P-Organylprotonen die starke Solvensabhängigkeit des Signals der C_5H_5 -Protonen auf (vgl. Tab. 4). In C_6D_6 beobachtet man es um δ 4.2, in CDCl_3 um 5.0 und in Aceton- d_6 bei etwa 5.2 ppm durch Kopplung mit ^{31}P ($^3J(\text{HP}) \sim 1$ Hz) als Dublett. Im Gegensatz zu Lit. 14 resultiert auch für die Methylverbindung in Aceton- d_6 ein Dublett mit der Kopplungskonstanten $^3J(\text{HP})$ 1.4 Hz.

Bei der Fixierung von R_2HPS an den $L_n\text{Fe}$ -Komplexrumpf tritt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung der an den Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome auf, die von einer signifikanten Verringerung der CP-Wechselwirkungskonstanten begleitet ist (vgl. Tab. 4). Die C-Atome des Cyclopentadienyl-Restes koppeln mit dem ^{31}P -Kern nicht, sie werden in der Reihe $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 , C_2H_5 , *n*- C_3H_7 , *t*- C_4H_9 , *c*- C_6H_{11} , entsprechend dem ansteigenden *+I*-Effekt der Organylreste am Phosphor, zunehmend abgeschirmt. Als Dublett erscheinen die äquivalenten Carbonyl-C-Atome bei δ 212 ppm, wobei die Kopplungskonstante $^2J(\text{CP})$ mit etwa 24 Hz wesentlich kleiner ist als in ähnlichen, schwefelfreien Spezies [23,24].

TABELLE 3

^{31}P - BZW. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-SPEKTREN (δ in ppm) DER VERBINDUNGEN R_2HPS UND $L_n\text{Fe-PR}_2=\text{S}$ ($L_n\text{Fe} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$)

R	R_2HPS^a	$L_n\text{Fe-PR}_2=\text{S}^b$	Δ (ppm)
CH_3	4.1 $^1J(\text{PH})$ 447 Hz	56.3 (s)	52.2
C_2H_5	30.9 (dm) $^1J(\text{PH})$ 432 Hz	83.4 (s)	52.5
<i>n</i> - C_3H_7	28.2 (dm) $^1J(\text{PH})$ 436 Hz	82.5 (s)	54.3
<i>t</i> - C_4H_9	73.9 (d) $^1J(\text{PH})$ 417 Hz	130.1 (s)	56.2
<i>c</i> - C_6H_{11}	47.1 (dm) $^1J(\text{PH})$ 422 Hz	98.3 (s)	51.2
C_6H_5	20.6 (dm) $^1J(\text{PH})$ 469 Hz	73.7 (s)	53.1

^a In THF. ^b In Toluol.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen erfolgten in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. THF und Diethylether waren jeweils frisch über LiAlH_4 destilliert, Ethylacetat über P_4O_{10} getrocknet. Die Darstellung der sekundären Phosphansulfide R_2HPS erfolgte nach Literaturvorschriften: $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$ [25], $t\text{-C}_4\text{H}_9$ [26,27], $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ [28], C_6H_5 [27].

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Komplexe $\text{L}_n\text{Fe-PR}_2\text{=S}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$, C_6H_5)

Zu einer Lösung von 3.0 mmol (770 mg) L_nFeBr in 50 ml THF werden bei 20°C 3.0 mmol R_2HPS und 3.0 mmol (304 mg $\hat{=}$ 0.42 ml) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 30 ml THF innerhalb 1 h zugetropft. Anschliessend erwärmt man langsam auf $50\text{--}55^\circ\text{C}$ und rührt eine weitere Stunde bei dieser Temperatur. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum erfolgt Reinigung durch Säulenchromatographie (I 20, \varnothing 2 cm) an Kieselgel (Merck Si 60, $40\text{--}63\ \mu\text{m}$, Akt. I). Als vierte, orangegelbe Fraktion erhält man die Komplexe $\text{L}_n\text{Fe-PR}_2\text{=S}$.

(Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(dimethylthiophosphinito)eisen. Elutionsmittel Ethylacetat. Umkristallisieren aus THF/ n -Hexan liefert gelbe Nadeln. Ausbeute 583 mg (72%). Schmp. 107°C (Zers.). (Gef.: C, 40.05; H, 4.34; Fe, 21.24; S, 11.69; Molmasse massenspektrometr. (FD, 8 kV, bez. auf ^{32}S , ^{56}Fe) 270. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{FeO}_2\text{PS}$ ber.: C, 40.03; H, 4.11; Fe, 20.68; S, 11.87%; Molmasse 270.1).

(Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(diethylthiophosphinito)eisen. Elutionsmittel THF/ n -Hexan 1/2. Nach Einengen des Solvens fällt bei -30°C zitronengelbes Produkt aus. Ausbeute 548 mg (61%). Schmp. 102°C (Zers.). (Gef.: C, 44.27; H, 5.23; Fe, 18.97; S, 10.52; Molmasse massenspektrometr. (FD, 8 kV, bez. auf ^{32}S , ^{56}Fe) 298. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{FeO}_2\text{PS}$ ber.: C, 44.32; H, 5.07; Fe, 18.73; S, 10.75%; Molmasse 298.1).

(Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(di- n -propylthiophosphinito)eisen. Elutionsmittel THF/ n -Hexan 1/2. Nach Einengen des Solvens fällt bei -30°C gelbes Produkt aus. Ausbeute 495 mg (51%). Schmp. 109°C (Zers.). (Gef.: C, 47.97; H, 5.98; Fe, 17.36; S, 9.83; Molmasse massenspektrometr. (FD, 8 kV, bez. auf ^{32}S , ^{56}Fe) 326. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{FeO}_2\text{PS}$ ber.: C, 47.87; H, 5.87; Fe, 17.12; S, 9.83%; Molmasse 326.2).

(Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(di- t -butylthiophosphinito)eisen. Elutionsmittel Diethylether/ n -Hexan 1/2. Beim Einengen auf wenige ml fällt gelbes Produkt analysenrein aus. Ausbeute 276 mg (26%). Schmp. 168°C (Zers.). (Gef.: C, 50.82; H, 6.49; Fe, 15.49; S, 8.87; Molmasse massenspektrometr. (FD, 8 kV, bez. auf ^{32}S , ^{56}Fe) 354. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{FeO}_2\text{PS}$ ber.: C, 50.86; H, 6.54; Fe, 15.77; S, 9.05%; Molmasse 354.2).

(Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(dicyclohexylthiophosphinito)eisen. Elutionsmittel Diethylether/ n -Hexan 1/2. Beim Einengen auf wenige ml fällt gelbes Produkt analysenrein aus. Ausbeute 388 mg (32%). Schmp. 192°C (Zers.). (Gef.: C, 56.09; H, 6.51; Fe, 13.48; S, 8.18; Molmasse massenspektrometr. (FD, 8 kV, bez. auf ^{32}S , ^{56}Fe) 406. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{FeO}_2\text{PS}$ ber.: C, 56.17; H, 6.70; Fe, 13.74; S, 7.89%; Molmasse 406.3).

(Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(diphenylthiophosphinito)eisen. Elutionsmittel THF/ n -Hexan 1/2. Umkristallisieren aus THF/ n -Hexan liefert gelbe Nadeln. Ausbeute 202 mg (17%). Schmp. 184°C (Zers.). (Gef.: C, 57.56; H, 4.12; Fe, 13.76; S, 8.16; Molmasse massenspektrometr. (FD, 8 kV, bez. auf ^{32}S , ^{56}Fe) 394. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{FeO}_2\text{PS}$ ber.: C, 57.89; H, 3.84; Fe, 14.17; S, 8.13%; Molmasse 394.2).

(Fortsetzung s. S. 72)

TABELLE 4

^1H - UND $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN R_2HPS UND $\text{L}_n\text{Fe-PR}_2=\text{S}$ ($\text{L}_n\text{Fe} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$) (chemische Verschiebungen δ in ppm; Kopplungskonstanten J in Hz)

R	$^1\text{H-NMR}^a$		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^b$		$J(\text{CP})$	δ (ppm)	P(CH ₃) ₂
	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)			
CH ₃	1.82	$^2J(\text{HP})$ $^3J(\text{HH})$	14.2 4.6	$^2J(\text{CP})$	55.0	P(CH ₃) ₂	
CH ₃	6.94	$^1J(\text{HP})$	451.0	PH	33.0	P(CH ₃) ₂	
	1.80 4.13	$^2J(\text{HP})$ $^3J(\text{HP})$	10.3 1.2	P(CH ₃) ₂ C ₃ H ₅	25.7 4.6 52.3	C ₃ H ₅ FeCO P(CH ₂ CH ₃) ₂ P(CH ₂ CH ₃) ₂	
C ₂ H ₅	0.9-1.4	$^1J(\text{HP})$	434.1	PH	4.1	P(CH ₂ CH ₃) ₂	
	1.6-2.0	$^2J(\text{HP})$		P(CH ₂ CH ₃) ₂	27.4	P(CH ₂ CH ₃) ₂	
C ₂ H ₅	6.36	$^3J(\text{HP})$	1.1	C ₃ H ₅	24.9	C ₃ H ₅	
	1.2 1.7-2.2 4.16	$^1J(\text{HP})$ $^2J(\text{HP})$ $^3J(\text{HP})$	434.1 1.1	P(CH ₂ CH ₃) ₂ P(CH ₂ CH ₃) ₂ C ₃ H ₅	15.9 3.7 51.2	FeCO P(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ P(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ P(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	
n-C ₃ H ₇	1.1	$^1J(\text{HP})$	433.3	PH	16.5	P(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	
	1.6-2.2	$^2J(\text{HP})$		P(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	3.8	P(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	
n-C ₃ H ₇	6.48	$^3J(\text{HP})$	1.1	C ₃ H ₅	27.9	P(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	
	0.9 1.7-2.2	$^1J(\text{HP})$ $^2J(\text{HP})$	433.3 1.1	P(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ P(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	24.5 2.3	C ₃ H ₅ FeCO P[C(CH ₃) ₃] ₂	
t-C ₄ H ₉	4.17	$^3J(\text{HP})$	16.4	P[C(CH ₃) ₃] ₂	42.2	P[C(CH ₃) ₃] ₂	
	1.28	$^1J(\text{HP})$	416.9	PH			
	5.80	$^2J(\text{HP})$					

$t\text{-C}_4\text{H}_9$	1.42	(d)	$^3J(\text{HIP})$	14.2	$\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$	29.83	(d)	$^2J(\text{CP})$	3.9	$\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$
	4.16	(d)	$^3J(\text{HIP})$	1.1	C_5H_5	45.48	(d)	$^1J(\text{CP})$	11.6	$\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$
$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	1.1–2.3	(m)			$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	85.17	(s)	$^2J(\text{CP})$	24.1	C_5H_5
	6.06	(dt)	$^1J(\text{HIP})$	425.5	PH	212.61	(d)			FeCO
$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	1.2–2.4	(m)			$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	25.66	(s)			C(4)
	4.17	(d)	$^3J(\text{HIP})$	1.1	C_5H_5	26.57	(d)			C(3,5)
C_6H_5	7.4–8.1	(m)			$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	28.35	(d)			C(2,6)
	8.02	(d)	$^1J(\text{HIP})$	665.8	PH	47.03	(d)			C(1)
C_6H_5	4.14	(d)	$^3J(\text{HIP})$	1.3	C_5H_5	84.99	(s)			C_5H_5
	7.0–8.3	(m)			$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	212.00	(d)			FeCO
						130.03	(d)			C(2,6)
						130.07	(d)			C(3,5)
						132.08	(d)			C(4)
						135.30	(d)			C(1)
						89.01	(s)			C_5H_5
						127.91	(d)			C(3,5)
						129.52	(d)			C(4)
						130.63	(d)			C(2,6)
						142.19	(d)			C(1)
						212.11	(d)			FeCO

^a R_2HPS in CDCl_3 , $\text{L}_n\text{Fe-PR}_2=\text{S}$ in C_6D_6 . ^b In CDCl_3 ($\text{L}_n\text{Fe-PR}_2=\text{S}$ bei T 243 K). ^c Auswertung nach Regeln 1. Ordnung nicht möglich, vgl. Lit. 21. ^d Zuordnung entsprechend Lit. 22.

Alternativ erhält man die Verbindung auch durch Zutropfen einer Lösung von 4.0 mmol L_nFeBr (1030 mg) in 50 ml THF zu einer solchen von ca. 4.0 mmol $Na[SP(C_6H_5)_2]$ [29] (960 mg) in 40 ml THF bei 20°C innerhalb 2 h. Anschliessend wird noch 1 h bei 50°C gerührt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird wie oben aufgearbeitet. Ausbeute nach Umkristallisieren 1160 mg (74%). Schmp. 185°C (Zers.).

Massen-, IR-, NMR-Spektren, Mikroelementaranalysen

Massenspektren: Varian MAT 711 A. IR-Spektren: Beckman IR 12 (5 μ -Bereich) und Bruker IFS 113c. 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ -, ^{31}P - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Messfrequenzen 80, 20.115 bzw. 32.391 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Weiterhin schulden wir Herrn Dr. D. Hübner, Herrn Dipl.-Chem. H.A. Mayer und Fr. A. Kretlow besonderen Dank für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren.

Literatur

- 1 E. Lindner, K. Auch, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 320.
- 2 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 787; *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3281.
- 3 E. Lindner, F. Bouachir und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 46.
- 4 E. Lindner, C.-P. Krieg, S. Hoehne und A. Rau, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1487.
- 5 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 788; *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 41.
- 6 E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller und D. Hübner, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 489.
- 7 W. Malisch, R. Maisch, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) C1.
- 8 W. Malisch, M. Luksza und W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1580.
- 9 P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett und D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177.
- 10 D.G. Alway und K.W. Barnett, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2826.
- 11 E. Lindner und H. Dreher, *J. Organomet. Chem.*, 104 (1976) 331.
- 12 E. Lindner und H. Dreher, *J. Organomet. Chem.*, 105 (1976) 85.
- 13 E. Lindner und C.-P. Krieg, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 14 P. Piraino, F. Faraone und M.C. Aversa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 610.
- 15 R.C. Dobbie und P.R. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1124.
- 16 M.J. Barrow und G.A. Sim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 291.
- 17 W. Angerer, M. Luksza und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) C36.
- 18 D.L. Reger und P.J. McElligott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5923.
- 19 D.L. Reger, P.J. McElligott, N.G. Charles, E.A.H. Griffith und E.L. Amma, *Organometallics*, 1 (1982) 443.
- 20 R.J. Haines, A.L. Du Preez und I.L. Marais, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 405.
- 21 W. Peters und G. Hägele, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 96.
- 22 E. Vincent, L. Verdonck und G.P. Van der Kelen, *Spectrochim. Acta A*, 36 (1980) 699.
- 23 J.A.S. Howell, A.J. Rowan und M.S. Snell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 325.
- 24 H.-A. Kaul, D. Greissing, M. Luksza und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C29.

- 25 K. Sasse in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 212, Thieme, Stuttgart 1955.
- 26 V.L. Foss, P.L. Kukhmisterov und I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 52 (1982) 916.
- 27 G. Peters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4751.
- 28 M.M. Rauhut, H.A. Currier und V.P. Wystrach, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 5133.
- 29 B. Schilling, Dissertation, Universität Tübingen 1977.