

**Preliminary communication**

**Reaktive  $\pi$ -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle,  
 IV\*. Cyclisierungsreaktionen von t-Butylphosphaacetylen  
 an  $\pi$ -Areneisen-Komplexen**

**M. Driess, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck\***

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,  
 D-6900 Heidelberg (Bundesrepublik Deutschland)*

**M. Regitz und W. Rösch**

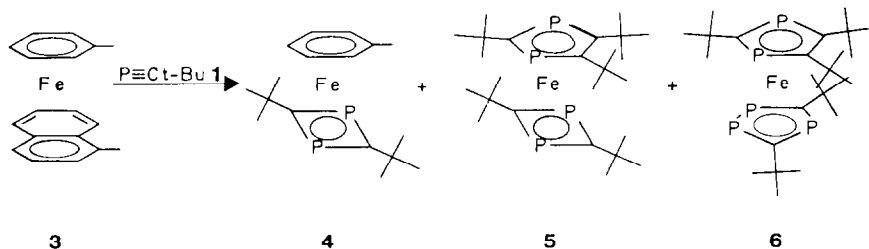
*Fachbereich Chemie der Universität, Erwin Schrödinger Str.,  
 D-6750 Kaiserslautern (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Juli 1987)

**Abstract**

The reaction of t-butylphosphaacetylene and bis(ethene)(toluene)iron or (toluene)(1-methylnaphthalene)iron yields t-butyl derivatives of three new complexes (toluene)(1,3-diphosphete)iron (**4**), (1,3-diphospholyl)(1,3-diphosphete)iron (**5**), and (1,3-diphospholyl)(1,2,4-triphospholyl)iron (**6**). **4** shows interesting redox properties.

Die Dimerisierung von t-Butylphosphaacetylen **1** zu komplexierten 1,3-Diphospheten wurde jüngst mit reaktiven Komplexen des Typs Bis(ethen)(cyclopentadienyl)metall realisiert (Metall Co, Rh, Ir) [2,3]. Im Zuge unserer Untersuchungen zur organischen Chemie von hoch reaktiven  $\pi$ -Arenkomplexen des Eisens konnten wir die katalytische Cyclotrimerisierung von Alkinen unterhalb Raumtemperatur feststellen [1,4]. Wir haben deshalb Bis(ethen)(toluol)eisen (**2**) [4] und (Toluol)(1-methylnaphthalin)eisen (**3**) [1] mit t-Butylphosphaacetylen (**1**) [5] im Temperaturintervall von  $-20$  bis  $+20^\circ\text{C}$  umgesetzt. Es entstehen in beiden Fällen die neuen Komplexe **4**, **5** und **6**.



In **4** und **5** findet sich jeweils das bereits bekannte 2,4-Di-*t*-butyl-1,3-diphosphet (**7**) als Ligand [2,3], **5** und **6** tragen jeweils das neue 2,4,5-Tri-*t*-butyl-1,3-diphospholyl (**8**), und das 3,5-Di-*t*-butyl-1,2,4-triphospholyl (**9**) von **6** ist in Form eines Lithiumsalzes beschrieben worden [6]. **6** kann als Pentaphosphaferrocenderivat aufgefasst werden wie das kürzlich publizierte  $(\text{cyclo-P}_5)(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}$  [7].

Während **4** rein isoliert werden kann, blieben **5** und **6** bislang untrennbar. Wegen unterschiedlicher spektroskopischer Eigenschaften (**5** ist paramagnetisch, **6** ist diamagnetisch) können beide Teilchen nebeneinander nachgewiesen werden.

Eine vorläufige Kristallstrukturanalyse eines grünen Mischkristalls aus **5** und **6** bestätigt die spektroskopischen Befunde. Hierbei nehmen die Diphospholyle **8** und die Eisenatome jeweils identische Positionen ein, wohingegen das 1,3-Diphosphet (**7**) und das 1,2,4-Triphospholyl (**9**) statistisch abwechselnd eingebaut sind. Die Einheiten *t*-Bu-CPC-*t*-Bu dieser beiden Liganden nehmen gleichwertige Plätze ein.  $\text{P}^3$  von **7** und  $\text{P}^1$ - $\text{P}^2$  von **9** wechseln einander ab.

### Eigenschaften von **4**

**4** zeigt sowohl in Dichlormethan (DCM) als auch in 1,2-Dimethoxyethan (DME) eine ungewöhnliche Elektrochemie. Die Oxidation erfolgt reversibel bei +0.55 (DCM) bzw. +0.66 V (DME) gegen eine wässrige gesättigte Kalomelektrode (SCE). Vergleichbare (Aren)eisen(4- $\pi$ -ligand)-Komplexe zeigen stets eine irreversible Oxidation bei 0 bis +0.3 V gegen SCE [8] (4- $\pi$ -Ligand = acyclische oder cyclische Diolefine in verschiedenen Substitutionsformen, verschiedene Bor- und Borschwefelheterocyclen). Erst die zweite Oxidation von **4** bei +1.50 V (DCM) ist irreversibel. Die Reduktion bei -2.50 V (DME) ist irreversibel bei Raumtemperatur, doch reversibel bei -60 °C.

Die beiden reversibel gebildeten Ionen  $\mathbf{4}^+$  und  $\mathbf{4}^-$  lassen sich ESR-spektroskopisch charakterisieren.

$\mathbf{4}^+$ : (Elektrolysezelle, DCM, 90 K)  $g_{\parallel} = 2.53$ ,  $g_{\perp} = 2.01$ ; keine  $^{31}\text{P}$ -Hyperfeinstruktur (HFS).

$\mathbf{4}^-$ : (Reduktion von **4** mit K in DME, 90 K)  $g_1 = 2.032$ ,  $g_2 = 1.992$ ,  $g_3 = 1.946$ ,  $^{31}\text{P}$ -Hyperfeintensor:  $a_1 < 7$  G,  $a_2 < 7$  G,  $a_3 = 26.5$  G.

Zum Vergleich die ESR-Daten von **5**: (Toluol, 90 K, keine  $^{31}\text{P}$ -HFS)  $g_1 = 2.407$ ,  $g_{\perp} = 2.026$ . Die Folgeprodukte der irreversiblen Redoxprozesse werden zur Zeit untersucht.

### Diskussion

Die ESR-Daten von  $\mathbf{4}^+$  und **5** zeigen sowohl die enge elektronische Verwandtschaft beider Teilchen untereinander, als auch die Verwandtschaft zum Ferriceniumkation, welches jedoch Jahn-Teller aktiv ist [9]. Das ungepaarte Elektron ist in diesen Fällen metallzentriert.

Im Gegensatz dazu wird bei  $\mathbf{4}^-$  ein ligandnahes Orbital populiert, was sich in der viel kleineren Anisotropie des  $g$ -Tensors und in der grossen Phosphorkopplung bei  $g_3$  dokumentiert. Die zusätzliche Elektronendichte auf dem 1,3-Diphosphet sollte auch die Chemie dieses Liganden von  $\mathbf{4}^-$  beeinflussen.

Zu den Reaktionsmechanismen können zur Zeit noch keine konkreten Angaben gemacht werden. Der Aufbau von **5** und **6** ist jedoch nur denkbar, wenn auch eine

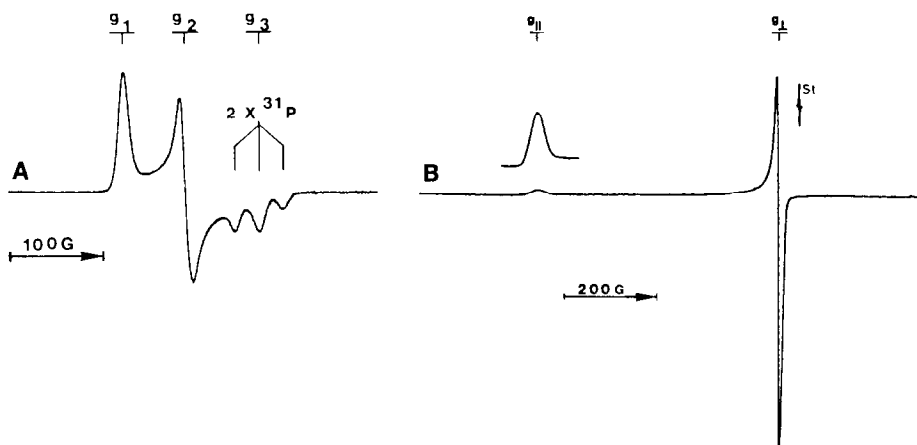


Fig. 1. X-Band ESR-Spektren von (A)  $4^-$  in glasartig erstarrtem DME, (B) **5** in glasartig erstarrtem Toluol, 90 K, St = LiTCNQ,  $g = 2.0025$ .

P-C-Dreifachbindung gebrochen wird und Phosphoratome bzw. C-R-Fragmente zwischen den Ringen oder ihren Vorstufen ausgetauscht werden.

#### Experimentelles

0.9 g (9 mmol) **1** werden bei  $-20^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 760 mg (2.62 mmol) **3** in 20 ml Toluol gegeben und bei langsam steigender Temperatur bis Raumtemperatur 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vacuum wird mit Pentan extrahiert und über  $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{H}_2\text{O}$  mit Pentan chromatographiert. **5** und **6** bilden eine gemeinsame Fraktion, die nach Umkristallisation 60 mg (0.11 mmol 6% bez. **1**) grüne Kristalle aus **5** und **6** ca. 1/1 liefert. **4** wird durch Vacuumdestillation bei 1 Pa/ $80^\circ\text{C}$  nachgereinigt (460 mg, 1.26 mmol, 48% bez. **3**) orange Kristalle, Smp.  $57^\circ\text{C}$ , Analyse: Gef.: C, 58.28; H, 7.71; P, 17.35. Ber.: C, 58.65; H, 7.53; P, 17.78%. Nach der Extraktion verbleibt ein brauner Rückstand noch unbekannter Konstitution.

#### Spektroskopische Daten

**4**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 5.7 (m,1), 5.2 (m,4), 2.25 (s,3), 0.91 (s,18);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36,4 MHz) (ppm) 21.2 (s); DCI-MS:  $m/e$  348 ( $M^+$ , 83%), 256 ( $M - \text{Toluol}^+$ , 96%), 210 ( $M - t\text{-Bu}_2\text{C}_2^+$ , 100%)

**5**: DCI-MS:  $m/e$  525 ( $M^+$ , 86%), 387 ( $M - t\text{-Bu}_2\text{C}_2^+$ , 64%), 287 ( $M - 1-t\text{-Bu}_2\text{C}_2^+$ , 69%)

**6**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 1.64 (s,18), 1.59 (s,18), 1.37 (s,9);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36.4 MHz)  $\delta$  (ppm) 45.9 (s,3), 32.7 (s,2); DCI-MS:  $m/e$  556 ( $M^+$ , 100%), 418 ( $M - t\text{-Bu}_2\text{C}_2^+$ , 53%)

Alle Massenspektren zeigen die aus den Isotopenverteilungen zu erwartenden Massenverteilungen.

**Dank.** Wir danken dem Land Baden-Württemberg (Forschungsschwerpunkt 31, Komplexchemie) und der BASF-AG für die Förderung des Projektes.

**Literatur**

- 1 Teil 3: U. Zenneck, Organometallics, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 2 P.B. Hitchcock, M.J. Maah und J.F. Nixon, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 737.
- 3 P. Binger, R. Mieczarek, R. Mynott, M. Regitz und W. Rösch, Angew. Chem., 26 (1986) 645; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 644.
- 4 U. Zenneck und W. Frank, Angew. Chem., 98 (1986) 806; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 831.
- 5 G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, Z. Naturforsch., 36 (1981) 16.
- 6 G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber und M. Westermann, Nova Acta Leopoldina N.F. 59 (1985) 55.
- 7 O.J. Scherer und T. Brück, Angew. Chem., 26 (1987) 59; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 59.
- 8 D. Hu, W. Richterling, U. Zenneck und J. Zwecker, unveröffentlicht.
- 9 R. Prins, Mol. Phys., 19 (1970) 603.