

Preliminary communication

**Übergangsmetall-substituierte Diphosphene VII *.
 Schwefelylidkomplexe XXIV ***

Diphosphiranyl-Komplexe

**$[(C_5Me_5)(CO)_2MPCH_2P-2,4,6-t-Bu_3C_6H_2]$ (M = Fe, Ru)
 durch Reaktion von Diphosphenyl-Komplexen
 mit dem Schwefelylid $Me_2S(O)=CH_2$**

L. Weber* und E. Lücke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 20. März 1987)

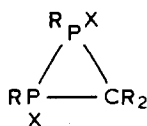
Abstract

$(C_5Me_5)(CO)_2MP=P-2,4,6-t-Bu_3C_6H_2$ (IVa, M = Fe; IVb, M = Ru) reacts with $Me_2S(O)=CH_2$ to give the first transition metal-functionalized diphosphiranes $(C_5Me_5)(CO)_2MPCH_2P-2,4,6-t-Bu_3C_6H_2$ (Va and Vb).

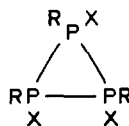
Phosphorhaltige kleine – besonders dreigliedrige – Ringe sind von aktuellem Interesse [3a,b]. So wurde in den letzten Jahren mehrfach über Herstellung und Eigenschaften der Heterocyclen Ia [4], IIa [3,5] und IIIa [3]. (X = freies Elektronenpaar), sowie über Metallkomplexe dieser Dreiringliganden der Typen Ib [6,7], IIb [8] und IIIb [9a–c] (X = Metallkomplexfragment) berichtet.



(I)



(II)



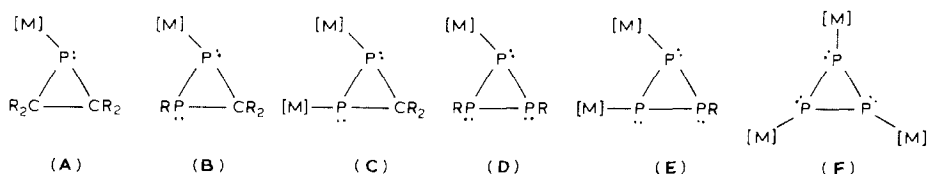
(III)

(a : X = freies Elektronenpaar ;

b : X = Metallkomplexfragment)

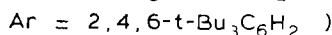
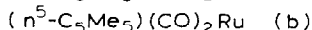
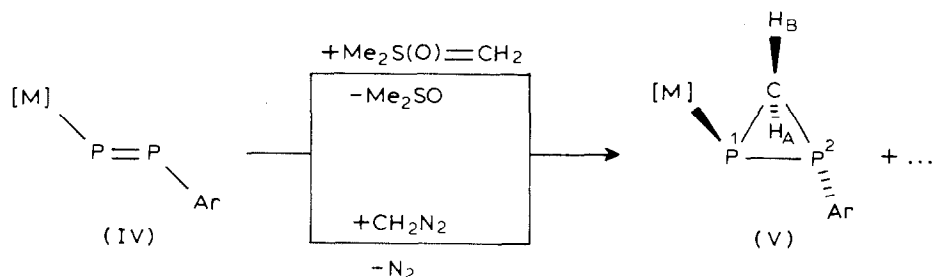
* VI. Mitteilung siehe Ref. 1. XXIII. Mitteilung s. Ref. 2.

Prinzipiell ist es denkbar, in I–IIIa einen oder mehrere der Phosphorsubstituenten durch Übergangmetallfragmente zu ersetzen, was zu den Komplexen A–F führen würde,



Wir haben kürzlich über Synthese und Eigenschaften von Eisen- und Rutheniumkomplexen des Typs **D** berichtet [10]. Hier sollen nun erstmals Diphosphiranylkomplexe von Eisen und Ruthenium die dem Typ **B** angehören, vorgestellt werden.

Die Diphosphenylkomplexe IVa, b [11] reagieren mit dem Schwefelylid $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C zu den gelben Komplexen Va, b in 45 bzw. 32% Ausbeute. Die gleichen Komplexe V sind auch durch Behandlung von IVa, b mit Diazomethan, wenngleich in geringeren Ausbeuten, zugänglich.



^{31}P -NMR-spektroskopisch sind bei beiden Reaktionsführungen keine Zwischenprodukte nachweisbar. Diazomethan wurde verschiedentlich zur Herstellung von Diphosphiranen (Typ IIa) [12] bzw. Diphosphirankomplexen (Typ IIb) [8] eingesetzt. Unsere Ergebnisse sind bedeutend, weil sie zeigen, dass Diazoalkane und Schwefelylide nicht nur in der präparativen organischen Chemie [13] und Übergangsmetall-organischen Chemie [2], sondern auch in der anorganischen Chemie der Hauptgruppenelemente als Alkyldientransfer-Reagenzien Parallelen aufweisen. Konstitution und Konfiguration der isolierten Komplexe Va, b wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden gesichert. Die $\text{M}(\text{CO})_2$ -Gruppe gibt sich im IR-Spektrum durch zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erkennen. Ein Indiz für das Vorliegen von Dreiringen ist die starke Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale, die als Dubletts bei $-91.97, -177.47$ ($^1J(\text{PP})$ 170.9 Hz) (Va) bzw. $-110.57, -17.41$ ($^1J(\text{PP})$ 167.5 Hz) (Vb) registriert werden. Ein Doppeldublett bei 23.03 ppm ($^1J(\text{PC})$ 60.2; 48.6 Hz) für das ringgebundene Kohlenstoffatom im ^{13}C -NMR-Spektrum von Va steht ebenfalls mit der Dreiringstruktur im Einklang. Die CH_2 -Protonen von Vb treten im ^1H -NMR-Spektrum als zwei Doppeldubletts bei δ 1.78 und 2.26 auf. Dagegen werden in Va für diese Protonen zwei Multipletts

bei δ 1.70 und 2.06 gefunden. Im Massenspektrum von V wird das Molekülion als Peak mit höchstem m/z -Wert beobachtet. Die *trans*-Konfiguration der Substituenten am Ring resultiert aus deren Raumanpruch. Somit ist die Stereochemie an der P–P-Bindung beim Übergang von IV nach V erhalten geblieben. Die Reaktivität von Diphosphenylkomplexen gegenüber Yliden und Diazoalkanen ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen und Spektrenaufnahmen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt.

*Herstellung von [(Dicarbonyl)(pentamethylcyclopentadienyl)-2-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)diphosphiranido(1)-eisen (Va) (Weg I).* Eine Lösung von 2.02 g (3.64 mmol) IVa in 20 ml THF wird mit 43.7 ml einer 0.5 M Lösung von $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ in THF (21.85 mmol) versetzt und bei 20 °C 4h gerührt. Es wird zur Trockne eingengt und der dunkelbraune Rückstand an Kieselgel 60 (Merck) bei –30 °C mit Petrolether chromatographiert. Es entwickeln sich zwei Zonen. Aus dem tiefgelben Eluat der zweiten Zone werden 0.93 g (45%) Va, Fp. 188 °C isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6H_6 , 22 °C, int. TMS): δ 1.25 (s) [*p-t*-Bu], 1.38 (s) [C_5Me_5], 1.70 (m) [H_A]; 1.88 (s) [*o-t*-Bu]; 2.06 (m), [H_B]; 7.38 (d), $J(\text{PH})$ 1.8 Hz [*m*-H-Phenyl]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 22 °C, int. TMS): δ 9.20 (d), $J(\text{PC})$ 7.1 Hz [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 23.03 (dd) $J(\text{PC})$ 48.6 und 60.2 Hz [CH_2]; 31.44 (s), [*p*-C(CH_3)]; 34.33 (d), $J(\text{PC})$ 2.6 Hz und 34.53 (d), $J(\text{PC})$ 2.9 Hz [*o*-C(CH_3)]; 34.50 (s) [*p*-C(CH_3)₃]; 39.62 (s) [*o*-C(CH_3)]; 95.78 (s) [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_2$]; 122.64 (s), 147.33(s) und 156.54 (d) $J(\text{PC})$ 2.6 Hz, [C-Aryl]; 216.6 (s) [Fe(CO)] und 217.4 (d) $J(\text{PC})$ 24 Hz [Fe(CO)]. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 22 °C, ext. 85% H_3PO_4): δ –91.70 (d) $|^1J(\text{PP})|$ 170.9 Hz [$\text{P}^1\text{-Fe}$], –177.47 (d) $|^1J(\text{PP})|$ 170.9 Hz [$\text{P}^2\text{-Aryl}$]. IR (Cyclopentan): 1996sst, 1949sst cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$], EI/MS (Varian MAT 312, 70 eV, 70 °C); 598 [M^+]. Gef.: C, 65.34; H, 8.20; Fe, 9.97. $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{FeO}_2\text{P}_2$ (568.5) ber.: C, 65.49; H, 8.16; Fe, 9.82%.

Weg II: Zur Lösung von 2.27 g (4.09 mmol) IVa in 30 ml THF werden unter heftigem Rühren 24.5 ml einer 1 M Diazomethanlösung in Ether zugetropft (heftige Gasentwicklung). Nach 2 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und wie oben aufgearbeitet. Ausb. 0.89 g orangegelbes Va (38%).

*Herstellung von [(Dicarbonyl)(pentamethylcyclopentadienyl)-2-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)diphosphiranido(1)ruthenium (Vb) (Weg I).* Wie oben beschrieben liefert die Reaktion von 1.22 g (2.02 mmol) IVb mit 10 mmol $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ in 30 ml THF 0.417 g gelbes feinkristallines Vb (Fp. 170 °C). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 22 °C, int. TMS) δ 1.25 (s) [*p-t*-Bu]; 1.51 (s) [C_5Me_5]; 1.78 (dd), $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 8.8 Hz und $^2J(\text{P}^1\text{H}_A)$ 24.9 Hz [H_A]; 1.89 (s) [*o-t*-Bu]; 2.26 (dd) $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 8.8 und $^2J(\text{P}^2\text{H}_B)$ 21.8 Hz [H_B]; 7.38 (d) J 1.2 Hz [*m*-H-Phenyl]; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 22 °C, int. TMS): δ 9.56 (d) J 5.5 Hz [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 23.44 (dd) $J(\text{PC})$ 48.3 und 57.0 Hz [CH_2]. 31.44 (s) [*p*-C(CH_3)₃]; 34.38 (d) $J(\text{PC})$ 2.7 Hz und 34.55 (d) $J(\text{PC})$ 3.3 Hz [*o*-C(CH_3)]; 34.41 (s) [*p*-C(CH_3)], 39.65 (s) [*o*-C(CH_3)₃]; 99.87 (s) [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 122.64 (s), 147.31 (s) und 156.45 (s) [C-Aryl]; 202.46 (d) J 7.9 Hz [Ru(CO)]; 203.09 (d) J 6.2 Hz [Ru(CO)], $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 22 °C, ext. 85% H_3PO_4): δ –110.57 (d) $|^1J(\text{PP})|$ 167.2 Hz [$\text{P}^1\text{-Ru}$]; –171.41 (d) $|^1J(\text{PP})|$ 167.2 Hz [$\text{P}^2\text{-Aryl}$]. IR (Cyclopentan): 2016sst, 1959sst cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$]; CI/MS (Varian MAT 312): 615 [$M^+ + \text{H}$]. Gef.: C, 60.78; H, 8.03; $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (613.7) ber.: C, 60.67; H, 7.56%. *Weg II:* Zu der Lösung von 1.06 g (1.77 mmol) IVb in 10 ml THF werden 10 ml

einer 1 M Lösung von CH_2N_2 in Ether getropft. Nach einstündigen Rühren wird wie oben aufgearbeitet. Ausb. 0.101 g (9%) Vb.

Dank. Die vorliegende Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der BASF, Ludwigshafen, und der DEGUSSA AG, Hanau, danken wir für Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 L. Weber und G. Meine, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 2 L. Weber und E. Lücke, Organometallics, 5 (1986) 2114.
- 3 Übersichten (a) M. Baudler, Pure Appl. Chem., 52 (1980) 755; Angew. Chem., 94 (1982) 520; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 492; Z. Chem., 24 (1984) 352; (b) H.W. Roesky und M. Witt, Rev. Inorg. Chem., 4 (1982) 45.
- 4 (a) E. Niecke, W.W. Schoeller und D.-A. Wildbrecht, Angew. Chem., 93 (1981) 119, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20 (1981) 131; (b) E. Niecke, M. Leuer, D.-A. Wildbrecht und W.W. Schoeller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 1171; (c) M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, Chem. Lett., (1985) 441.
- 5 A.A. Priscenko, Z.S. Novikova und I.F. Lucenko, Zh. Obshch. Chim., 50 (1980) 689.
- 6 A. Marinetti und F. Mathey, Organometallics, 3 (1984) 456; A. Marinetti, F. Mathey und J. Fischer, Organometallics, 4 (1985) 2134.
- 7 J. Borm, G. Huttner und O. Orama, J. Organomet. Chem., 306 (1986) 29.
- 8 J. Borm, G. Huttner, O. Orama und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 282 (1985) 53.
- 9 (a) G. Huttner, H.D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, Angew. Chem., 87 (1975) 714; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 705; (b) M. Baudler, F. Salzer und J. Hahn, Z. Naturforsch., B, 37 (1982) 1529; (c) K.F. Tebbe und M. Feher, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 37.
- 10 L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese und R. Benn, Chem. Ber., 120 (1987) 451.
- 11 L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt und R. Boese, Organometallics, 6 (1987) 110; L. Weber, K. Reizig, Angew. Chem., 97 (1985) 868; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 865.
- 12 J. Bellan, G. Eternad-Moghadan, M. Payard und M. Koenig, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 1145.
- 13 B.M. Trost und L.M. Melvin Jr., Sulfur Ylids, Emerging Synthetic Intermediates, Academic Press, New York, 1975.