

Preliminary communication

Reduktive Enthalogenierung zweizähliger Halogenphosphane $RXP-CH_2-PXR$ mit $Fe_2(CO)_9$ —ein neuer Weg zu clusterstabilisierten Phosphaalkenen mit funktionellen Gruppen

Frank Bitterer, David J. Brauer, Frank Dörrenbach und Othmar Stelzer *

FB 9, Anorg. Chemie, Bergische Universität – GH Wuppertal, Gaußstr. 20,
D-5600 Wuppertal 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 14. August 1990)

Abstract

Bidentate halogenphosphines $RXP-CH_2-PRX$ are dehalogenated by $Fe_2(CO)_9$, to give complexes of diphosphiranes $R-P-P-R$ or phosphido complexes $Fe_2(CO)_6(RP-CH_2-PR)$ with strained $PR-CH_2-PR$ backbones. At elevated temperatures clusters $Fe_3(CO)_9(\mu_3-PR)(\eta^2-\mu_3-RP=CH_2)$ containing phosphaaalkene ligands $R-P=CH_2$ are formed by transition metal mediated cleavage of the $P-C-P$ skeletons.

Funktionelle Methylenbisphosphane [1] $RR'P-CH_2-PRX$ ($R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$; $X = H, SiMe_3$) sind Synthone großer Anwendungsbreite für den Aufbau mehrkerniger Komplexe und Clusterverbindungen der Übergangsmetalle [2,3]. Die Clusterbildung bei Umsetzung PH-funktionaler Methylenbisphosphane mit $Fe_2(CO)_9$ wird

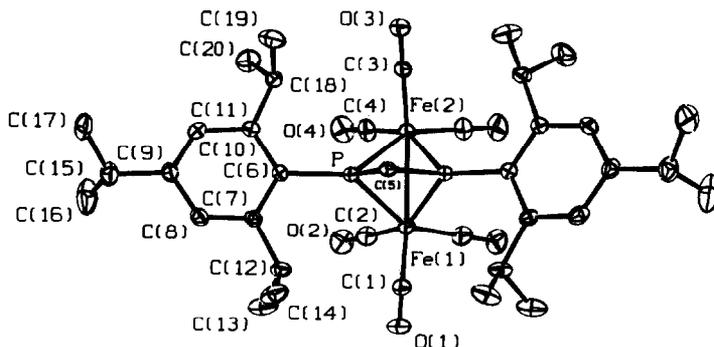
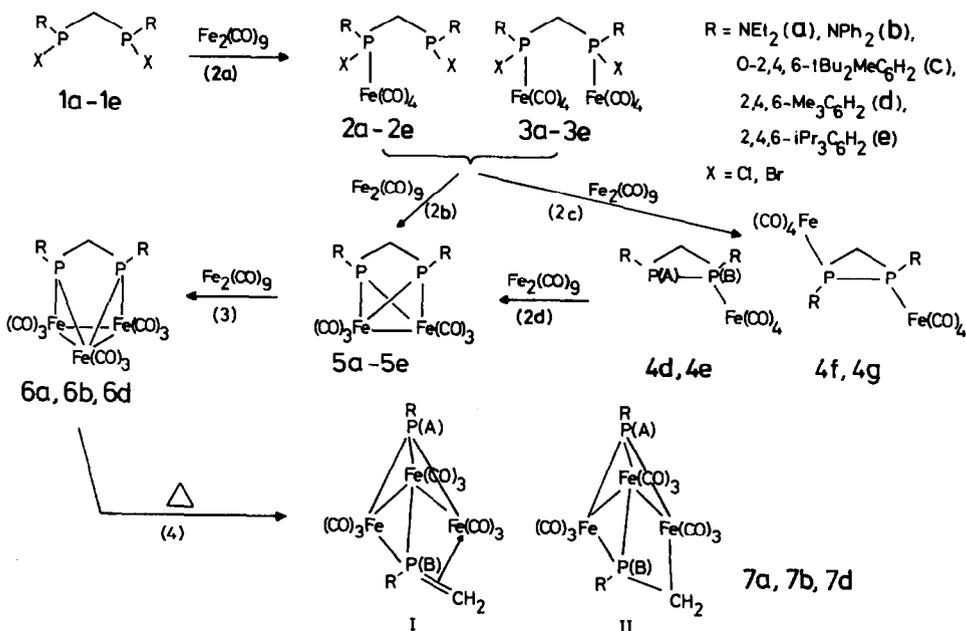
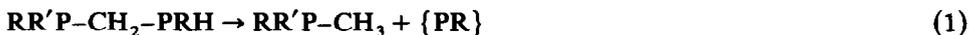


Fig. 1. Struktur von **5e** im Kristall [8]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe(1)–Fe(2) 257.4(2), Fe(1)–P 225.8(2), Fe(2)–P 225.0(2), P–C(5) 183.6(6), P–C(6) 184.1(5), Fe(1)–C(1) 178.1(10), Fe(1)–C(2) 177.8(8); P–Fe(1)–P' 65.70(6), P–Fe(2)–P' 65.97(6), Fe(1)–P–Fe(2) 69.63(6).



Schema 1

durch die oxidative Addition der PH-Bindung an Fe(0) eingeleitet. Unter verschärften Bedingungen kommt es zur Fragmentierung des P-C-P-Gerüsts, die der H-1,2-Verschiebung im freien Liganden entspricht (Phosphinideneliminierung) [3] (Gl. 1).



Halogenfunktionelle Methylenebisphosphane $\text{XRP}-\text{CH}_2-\text{PRX}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{R} = \text{NEt}_2$ [4], NPh_2 , $2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2\text{-O}$, $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (**1a-1e**)) werden dagegen durch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ rasch enthalogeniert. Es bilden sich die zweikernigen Phosphidokomplexe **5a-5e** mit gespanntem P-C-P-Gerüst (Gl. 2a-2d). Diese reduktive Enthalogenierung [5] verläuft über Komplexe des Typs **2** bzw. **3** als Primärprodukte. Im Falle der Umsetzung von **1d** und **1e** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ lassen sich aus den Reaktionsgemischen darüberhinaus Komplexe (**4d-4g**) der Diphosphirane [6,7] durch präparative Dünnschichtchromatographie isolieren. Die monometallischen Komplexe **4d** und **4e** zeigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom Typ AB ($\delta\text{P(A)}$: -148.8 (**4d**), -147.7 ppm (**4e**); $\delta\text{P(B)}$: -87.0 (**4d**), -87.3 (**4e**); $J(\text{P(A)}-\text{P(B)})$: 181 (**4d**), 179.4 Hz (**4e**)), während für **4f** und **4g** Singulets bei -61.8 und -62.9 ppm beobachtet werden. Durch oxidative Addition der reaktiven P-P-Bindungen an Fe(0) werden **4f** bzw. **4g** in **5d** bzw. **5e** überführt, wie in getrennten Experimenten gezeigt werden konnte (Gl. 2d). Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale von **5a-5e** liegen im Bereich von 29.8 bis 231.3 ppm (**5a**: 149.5 , **5b**: 149.5 , **5c**: 231.3 , **5d**: 39.5 , **5e**: 29.8 ppm).

Die Röntgenstrukturanalyse [8*] von **5e** zeigt, daß die Fe_2P_2 -Vierringsysteme in

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

den Komplexen des Typs 5 längs der Fe–Fe-Bindung stark gefaltet sind (Interplanarwinkel $\omega = 82.9(2)^\circ$). In dem durch CH_2 -Verbrückung der P-Atome gebildeten $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{C}$ -Gerüst von **5e** (Fig. 1) ist der Abstand der P-Atome bis auf 244.5(3) pm verkürzt und der Valenzwinkel P–C(5)–P stark komprimiert ($83.7(4)^\circ$). Ähnlich geringe P–C–P-Valenzwinkel wurden in den zu **5e** analogen Komplexen mit P–CO–P-Brücke, $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{RP–CO–PR})$ ($\text{R} = \text{N}^i\text{Pr}_2$ ($84.4(4)^\circ$) [9a], ^iBu ($84.6(6)^\circ$) [9b]) gefunden.

5a, **5b** und **5d** reagieren bei erhöhter Temperatur ($80\text{--}130^\circ\text{C}$) mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ glatt unter Bruch der gespannten P–C–P-Brücke zu den Clustern **7a**, **7b** und **7d** (Gl. 3, 4), die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Vierlinienmuster von AX-Spinsystemen zeigen ($\text{A} = \text{P}(\text{A})$, $\text{X} = \text{P}(\text{B})$, $J(\text{AX}) = {}^2J(\text{P}(\text{A})\text{--P}(\text{B}))$; $\delta\text{P}(\text{A})$: 529.1 (**7a**), 523.4 (**7b**), 439.8 (**7d**); $\delta\text{P}(\text{B})$: 149.6 (**7a**), 177.9 (**7b**), 113.9 (**7d**); ${}^2J(\text{P}(\text{A})\text{--P}(\text{B}))$: 18.8 (**7a**), 42.5 (**7b**), 45.8 (**7d**)). Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal der P– CH_2 -Gruppe von **7a** bei 12.2 ppm ist durch die Kopplungen ${}^1J(\text{P}(\text{B})\text{--C})$ (5.8 Hz) und ${}^2J(\text{P}(\text{A})\text{--C})$ (3.0 Hz) in ein Dublett von Dubletts aufgespalten.

Die Fragmentierung der gespannten bifunktionellen Phosphidobrücken in **5a**, **5b**, **5d** verläuft über die thermisch instabilen, intensiv grün gefärbten Cluster des Typs 6, die sich aus den Reaktionsgemischen durch präparative Schichtchromatographie isolieren lassen. Die Bildung dieser Cluster wird durch sperrige Reste, wie 2,4,6- $^i\text{Bu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2\text{--O}$ und 2,4,6- $^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ in **5c** bzw. **5e** unterdrückt.

7a kann auf einfache Weise durch eine Art Eintopfsynthese ausgehend von $\text{Cl}_2\text{P--CH}_2\text{--PCl}_2$ erhalten werden. **1a** wird dabei durch Reaktion von $\text{Cl}_2\text{P--CH}_2\text{--PCl}_2$ mit $\text{Et}_2\text{N--SiMe}_3$ dargestellt (Gl. 5) und direkt mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu **7a** umgesetzt.

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse [10*] von **7a** ist der P–C-Abstand in der μ_3 -(RP– CH_2)-Brücke ungewöhnlich kurz (176.6(4) pm) (Fig. 2) und

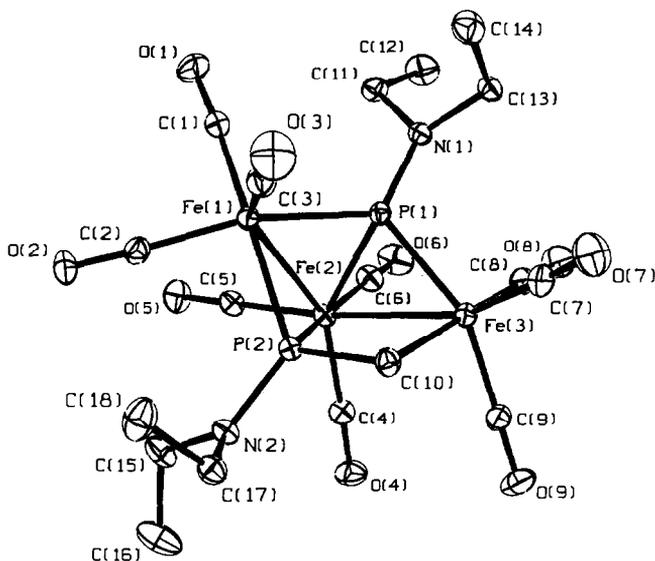
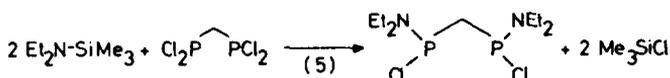
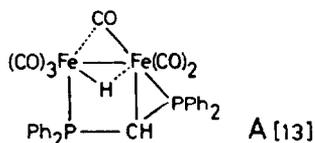


Fig. 2. Struktur von **7a** im Kristall [10]. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$]: Fe(1)–Fe(2) 271.25(8), Fe(2)–Fe(3) 275.40(9), P(2)–Fe(1) 222.3(1), P(2)–Fe(2) 223.6(1), P(2)–C(10) 176.6(4), C(10)–Fe(3) 209.3(4); Fe(1)–Fe(2)–Fe(3) 88.52(3), Fe(1)–P(2)–Fe(2) 74.93(4), P(2)–C(10)–Fe(3) 96.9(2).

dem für P=C-Doppelbindungen in komplexgebundenen [11] (z. B. $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\eta^2\text{-PhPCH}_2)\text{CO}$, 174.0(4) pm) und clusterstabilisierten Phosphaalkenen (z. B. $[\eta^2, \mu_3\text{-P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{CH}_2](\mu_2\text{-CO})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$, 176(1) pm [12a]) vergleichbar. Der Ligand $\text{Et}_2\text{N-PCH}_2$ in **7a** kann danach ähnlich wie PhPC(OEt)Ph in $[\eta^2, \mu_3\text{-PhPC(OEt)Ph}](\mu_3\text{-PPh})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [12b] als clustergebundenes Phosphaalken aufgefaßt werden (Struktur I). In gespannten bicyclischen Systemen mit P-C-Einfachbindung (z. B. **A** [13]) findet man jedoch ähnlich kurze P-C-Abstände (176(2)–179(2) pm) wie in **7a**. Die Bindung des Liganden $\text{Et}_2\text{N-P=CH}_2$ an das ungesättigte Clusterfragment $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{P}(\text{NEt}_2)$ ist daher wohl durch die beiden Grenzstrukturen I und II zu beschreiben.



Cluster mit Phosphaalkenliganden sind bislang wenig bekannt und nur über Mehrstufensynthesen in mäßigen Ausbeuten zugänglich [12a,12b]. Das hier beschriebene Verfahren liefert Cluster dieses Typs auf einfache Weise und erlaubt zudem die Synthese P-funktionaler Derivate, die weitgehend abwandelbar sind.

Experimentelles

Zu 1.09 g (5 mmol) $\text{Cl}_2\text{P-CH}_2\text{-PCl}_2$, gelöst in 20 ml n-Pentan, wurden bei -60°C innerhalb 1 h 1.46 g (10 mmol) $\text{Et}_2\text{N-SiMe}_3$ gegeben. Nach Erwärmen auf 20°C wurden das Lösungsmittel und das gebildete Me_3SiCl i. Vak. (20°C , 1 mbar) abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde in 30 ml n-Octan aufgenommen, mit 10.96 g (30 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und 0.5 h auf 130°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels (20°C , 0.1 mbar) wurde zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Extrakts (Kieselgel Si 60, Laufmittel Petrolether 40/60) lieferte **7a** in Form roter Kristalle, die zur weiteren Reinigung aus Petrolether 40/60 umkristallisiert wurden. Ausbeute: 1.3 g (41%, bezogen auf $\text{Cl}_2\text{P-CH}_2\text{-PCl}_2$).

Literatur und Bemerkungen

- 1 S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3400; F. Gol, G. Hasselkuß, P.C. Knüppel und O. Stelzer, *Z. Naturforsch.*, 43b (1988) 31.
- 2 G. Heßler, P.C. Knüppel, O. Stelzer und W.S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 653; D.J. Brauer, G. Heßler, P.C. Knüppel und O. Stelzer, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2370.
- 3 D.J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 187. D.J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 35.
- 4 E.S. Novikova, A.A. Prishchenko und I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 49 (1979) 712.
- 5 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23; K. Evertz und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 937.

- 6 G. Etemad-Moghadam, J. Bellan, C. Tachon und M. König, *Tetrahedron*, 43 (1987) 1793.
- 7 M. Baudler und F. Saykowski, *Z. Naturforsch.*, 33b (1978) 1208.
- 8 Kristallstrukturdaten von **5e**: $C_{37}H_{48}Fe_7O_6P_2$ kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, $a = 9.846(2)$, $b = 26.80(1)$, $c = 15.112(4)$ Å, $Z = 4$, $\sigma_{\text{ber}} = 1.27 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 8.40 \text{ cm}^{-1}$, Siemens AED 1-Diffraktometer, Zr-filtrierte Mo- K_{α} -Strahlung, 3588 unabhängige Reflexe, $R = 0.062$ und $R_w = 0.069$ für 2231 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ und 251 Parameter.
- 9 (a) R.B. King, F.J. Wu, N.D. Sadani und E.M. Holt, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 4449.
- 9 (b) R. Lal De, D. Wolters und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.*, 41b (1986) 283.
- 10 Kristallstrukturdaten von **7a**: $C_{18}H_{22}Fe_3N_2O_9P_2$ kristallisiert monoklin, Raumgruppe *P2₁/n*, $a = 11.369(2)$, $b = 15.650(2)$, $c = 14.580(3)$ Å, $\beta = 91.31(3)^\circ$, $Z = 4$, $\sigma_{\text{ber}} = 1.64 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 18.2 \text{ cm}^{-1}$, Siemens AED 1-Diffraktometer, Zr-filtrierte Mo- K_{α} -Strahlung, $R = 0.047$ und $R_w = 0.042$ für 4554 unabhängige Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ und 316 Parameter. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55006, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 H. Werner, W. Paul, J. Wolf, M. Steinmetz, R. Zolk, G. Müller, O. Steigermann und J. Riede, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1061.
- 12 (a) K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama und W. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 225.
- 12 (b) G.D. Williams, G.L. Geoffroy und R.R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 729.
- 13 G.M. Dawkins, M. Green, J.C. Jeffery, C. Sambale und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 499.