

*Journal of Organometallic Chemistry*, 385 (1990) C27–C32  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20690PC

Preliminary communication

## Zur Reaktion von Metall-koordiniertem Kohlenmonoxid mit Yliden

### XXII \*. Bis(diphenylphosphino)methanid-Eisen-Komplexe $\text{Cp}(\text{L})\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)$ ( $\text{L} = \text{CO}, \text{Me}_3\text{P}$ ) \*\*

Frank Scherhag, Harald Käb, Theresa A. Bright und Wolfgang Malisch \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, D-8700 Würzburg (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Dezember 1989)

#### Abstract

The reaction of  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{dppm})\text{Fe}]\text{BF}_4$  (**1a**) with the phosphorus ylide  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  yields the novel bis(phosphino)methanideiron complex  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)$  (**2**), which upon photolysis in the presence of  $\text{Me}_3\text{P}$  is converted into  $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)$  (**3**). Reaction of **2** with  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  gives a mixture of the iron salts  $[(\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{PCR}(\text{R}')\text{PPh}_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$  (**1b**),  $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$  (**6**) and  $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Me}$  (*syn/anti*-**4**)).

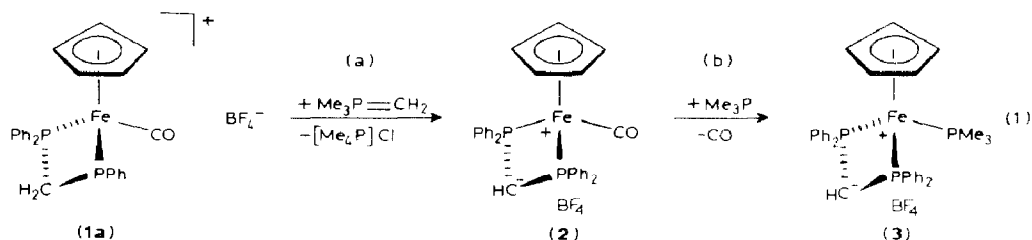
Untersuchungen zum Verhalten kationischer Eisenkomplexe  $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_2(\text{L})\text{Fe}]^+$  ( $\text{L} = \text{CO}$ , tertiäres Phosphan;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) gegenüber Trialkylalkylidenphosphoranen belegen eine bevorzugte Anlagerung der Ylidfunktion am Carbonylkohlenstoff [2,3]. Selbst im Fall elektronenreicher Eisenfragmente ( $\text{L} = \text{Phosphan}$ ) schliesst sich der primären Bildung des Eisenacyl-ylidaddukts  $[(\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})(\text{L})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{PMe}_3)]^+$  eine Umylidierung zu den Eisenacyl-phosphoryliden  $\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})(\text{L})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3$  an, deren  $\text{C}(\text{O})\text{CH}$ -Einheit aufgrund eines ausgeprägten Transfers von ylidischer Ladung zum Acylkohlenstoff signifikanten Doppelbindungscharakter aufweist [2].

Diese Additions-/Umylidierungsfolge trifft nicht mehr für die Einwirkung von Trimethyl(methylen)phosphan auf den Bis(diphenylphosphino)methan-substituierten Eisenkomplex **1a** zu. Stattdessen erfolgt beim 1/1-Umsatz in Toluol Deprotonierung des Bis(diphenylphosphino)methans am Methankohlenstoff unter

\* XXI. Mitteilung vgl. Ref. 1.

\*\* Diese Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation F. Scherhag (Universität Würzburg).

Bildung des zwitterionischen Bis(diphenylphosphino)methanid-Eisenkomplexes (**2**) (Gl. 1a). Nach Abtrennen von ausgefallenem Tetramethylphosphoniumsalz wird **2** in sehr guten Ausbeuten als orangefarbenes, hydrolyseempfindliches Kristallpulver isoliert, das kurzzeitig luftstabil ist.



Photoreaktion von **2** in Benzol in Gegenwart von  $\text{Me}_3\text{P}$  liefert unter CO/Phosphan-Austausch in 85% Ausbeute das Trimethylphosphan-substituierte Zwitterion **3** (Gl. 1b). Dieser glatte Reaktionsverlauf überrascht in Anbetracht des niederen, eine hohe Koordinationsfestigkeit des CO-Liganden indizierenden  $\nu(\text{CO})$ -Wertes von **2** ( $1940\text{ cm}^{-1}$ ) und legt eine Stabilisierung der nach CO-Eliminierung gebildeten 16-Elektronenspezies durch die carbanionische Ladung nahe.

Umsetzung von **2** mit einer äquimolaren Menge  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  in Toluol bei  $25^\circ\text{C}$  liefert ein nicht auftrennbares Gemisch der Salze **1b**, *syn/anti*-**4**, **6** (Verhältnis 2.2/2.0/2.0/1.0), die NMR-spektroskopisch zweifelsfrei identifizierbar sind (Gl. 2, 3). Ihre Bildung lässt sich über die primäre Methylierung von **2** zu *syn/anti*-**4** und das in Gl. 2 skizzierte Säure/Base-Gleichgewicht erklären, demzufolge **2** das Salz **4** in die korrespondierende Base **5** überführt. **2** wandelt sich hierbei in **1b** um. **5** reagiert dann mit  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  sofort zu **6** weiter, das ein stabiles Endprodukt darstellt und insgesamt aus **2** durch Methylierung des Methanidkohlenstoffs und nachfolgenden H/Me-Austausch hervorgeht.

(Fortsetzung s. S. C31)

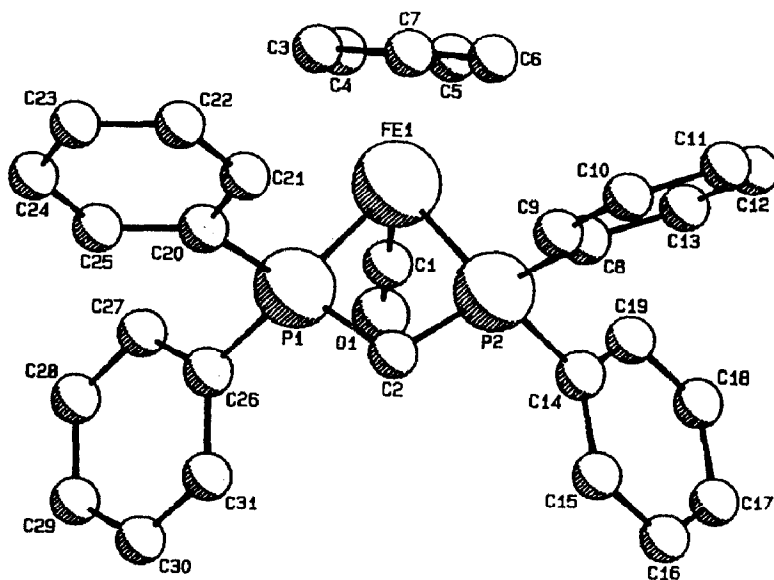


Fig. 1. Molekülstruktur von **2**.

Tabelle 1

Wichtige Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **2**

| Bindungslängen       |          | Bindungswinkel |            |
|----------------------|----------|----------------|------------|
| P1–C2                | 1.723(4) | P1–Fe1–P2      | 70.61(4)   |
| P2–C2                | 1.732(4) | P1–C2–P2       | 96.4(2)    |
| Fe1–P1               | 2.235(1) | Fe1–P1–C2      | 96.4(1)    |
| Fe1–P2               | 2.222(1) | Fe1–P2–C2      | 96.5(1)    |
| Fe1–C1               | 1.744(4) | C20–P1–C26     | 101.3(2)   |
| Fe1–Cp* <sup>a</sup> | 1.714    | C2–P1–C26      | 112.4(2)   |
| Fe1–C2               | 2.969    | Fe1–P1–C20     | 117.0(1)   |
| C1–O1                | 1.145(5) | P2–Fe1–P1–C2   | 1.84(0.14) |

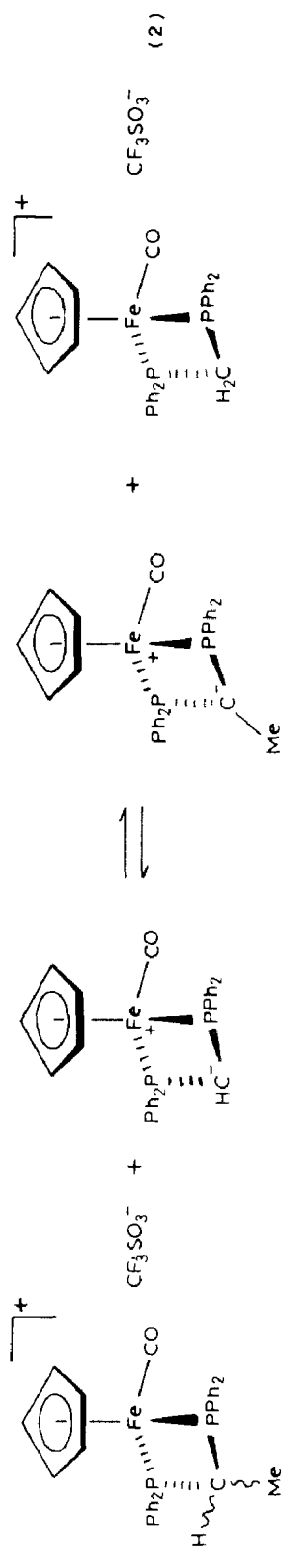
<sup>a</sup> Cp\* bezeichnet Mitte des Cp-Rings.

Tabelle 2

Lageparameter von **2** mit Standardabweichungen

| Atom | x           | y          | z          | B (Å <sup>2</sup> ) |
|------|-------------|------------|------------|---------------------|
| Fe1  | 0.03939(5)  | 0.64088(4) | 0.13095(1) | 2.82(1)             |
| P1   | 0.20861(9)  | 0.73554(8) | 0.12031(3) | 2.87(2)             |
| P2   | −0.01119(9) | 0.80537(8) | 0.13321(3) | 2.87(2)             |
| C1   | 0.0114(4)   | 0.6313(3)  | 0.0848(1)  | 3.57(9)             |
| C2   | 0.1372(4)   | 0.8525(3)  | 0.1256(1)  | 3.37(8)             |
| C3   | 0.1211(5)   | 0.5367(4)  | 0.1665(1)  | 4.6(1)              |
| C4   | 0.0463(5)   | 0.4835(3)  | 0.1420(1)  | 4.9(1)              |
| C5   | −0.0779(5)  | 0.5201(4)  | 0.1460(1)  | 4.9(1)              |
| C6   | −0.0776(5)  | 0.5949(4)  | 0.1728(1)  | 4.6(1)              |
| C7   | 0.0464(5)   | 0.6056(3)  | 0.1856(1)  | 4.4(1)              |
| C8   | −0.0769(4)  | 0.8572(3)  | 0.1751(1)  | 3.15(8)             |
| C9   | −0.0002(4)  | 0.9056(3)  | 0.2000(1)  | 3.84(9)             |
| C10  | −0.0491(5)  | 0.9463(4)  | 0.2313(1)  | 4.7(1)              |
| C11  | −0.1752(5)  | 0.9390(4)  | 0.2383(1)  | 5.0(1)              |
| C12  | −0.2526(5)  | 0.8904(4)  | 0.2143(1)  | 4.9(1)              |
| C13  | −0.2043(4)  | 0.8495(4)  | 0.1827(1)  | 3.98(9)             |
| C14  | −0.1284(4)  | 0.8501(3)  | 0.1009(1)  | 3.23(8)             |
| C15  | −0.1176(5)  | 0.9455(3)  | 0.0853(1)  | 4.3(1)              |
| C16  | −0.2088(6)  | 0.9798(4)  | 0.0611(1)  | 5.7(1)              |
| C17  | −0.3088(5)  | 0.9194(4)  | 0.0528(1)  | 5.8(1)              |
| C18  | −0.3196(5)  | 0.8239(5)  | 0.0679(1)  | 5.6(1)              |
| C19  | −0.2293(4)  | 0.7899(4)  | 0.0919(1)  | 4.5(1)              |
| C20  | 0.3421(4)   | 0.7174(3)  | 0.1507(1)  | 3.13(8)             |
| C21  | 0.3277(4)   | 0.7444(4)  | 0.1868(1)  | 4.3(1)              |
| C22  | 0.4227(5)   | 0.7268(4)  | 0.2116(1)  | 5.2(1)              |
| C23  | 0.5318(5)   | 0.6823(4)  | 0.2008(1)  | 5.2(1)              |
| C24  | 0.5475(5)   | 0.6557(4)  | 0.1655(2)  | 5.4(1)              |
| C25  | 0.4530(4)   | 0.6737(4)  | 0.1405(1)  | 4.2(1)              |
| C26  | 0.2829(4)   | 0.7222(3)  | 0.0762(1)  | 3.34(9)             |
| C27  | 0.3151(5)   | 0.6273(4)  | 0.0627(1)  | 4.6(1)              |
| C28  | 0.3736(6)   | 0.6185(5)  | 0.0294(1)  | 6.0(1)              |
| C29  | 0.3989(5)   | 0.7045(5)  | 0.0097(1)  | 6.5(2)              |
| C30  | 0.3660(5)   | 0.7982(5)  | 0.0223(1)  | 5.8(1)              |
| C31  | 0.3082(5)   | 0.8076(4)  | 0.0556(1)  | 4.6(1)              |
| O1   | −0.0058(4)  | 0.6221(3)  | 0.05448(8) | 5.77(9)             |

<sup>a</sup> Die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der anisotrop verfeinerten Atome wurden berechnet nach:  $\frac{4}{3}[a^2 \cdot B_{1,1} + b^2 r B_{2,2} + c^2 B_{3,3} + ab(\cos \gamma) B_{1,2} + ac(\cos \beta) B_{1,3} + bc(\cos \alpha) B_{2,3}]$ .



(1b)

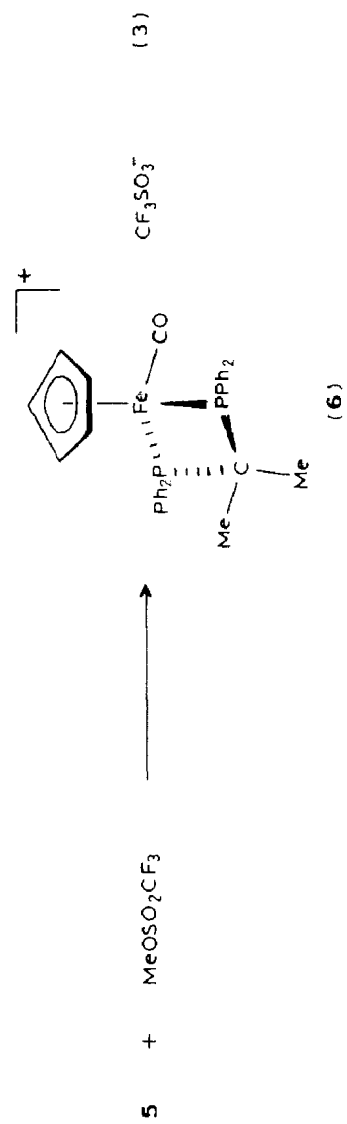
(2)

(3)

(4)

(5)

(6)



Zur vollständigen Charakterisierung von **2** wurde eine Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt [4\*] (Fig. 1). Aufgrund des kurzen P1–C2- bzw. P2–C2-Abstands von 1.73 Å (der entsprechende P–C-Abstand des Bis(diphenylphosphino)methanliganden im kationischen Eisenkomplex [Cp(CO)(dppm)Fe]BPh<sub>4</sub> beträgt 1.85 Å [5]) und der nahezu planaren Struktur des aus Chelatligand und Zentralatom gebildeten Vierrings (Torsionswinkel P2–Fe–P1–C2 = 1.84°) ist das C2-Atom als sp<sup>2</sup>-Hybrid mit Wechselwirkungen höherer Bindungsordnung zu den P-Atomen zu beschreiben [6\*]. Die Bindungswinkel P1–C2–P2 und P1–Fe–P2 von 96.4(2) und 70.61(4)° weichen nur geringfügig von denen des Bis(diphenylphosphino)methan-Eisenkomplexes ab (92.3, 74.6°) [5] (Tabelle 1). In Tabelle 2 sind Lageparameter von **2** mit Standardabweichungen aufgelistet.

#### Experimenteller Teil [7\*]

1. [Bis(diphenylphosphino)methanid]carbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)eisen(II) (**2**). Eine Suspension von 1.00 g (1.61 mmol) [Cp(CO)(dppm)Fe]BF<sub>4</sub> (**1a**) in 30 ml Toluol wird bei –78° C tropfenweise mit einer Lösung von 145 mg (1.61 mmol) Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> in 15 ml Toluol versetzt und das Reaktionsgemisch nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 24 h gerührt. Anschließend wird unlösliches [Me<sub>4</sub>P]BF<sub>4</sub> (252 mg, 88%) abfiltriert und das orangefarbene Filtrat im Ölpumpenvakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen, in der Hitze in 5 ml Toluol/Pentan (1/5) aufgenommen und **2** bei Raumtemperatur auskristallisiert. Ausb. 728 mg (85%). Orangefarbenes Kristallpulver. Schmp. 163° C Zers. (DTA)). Gef.: C, 70.15; H, 5.10. Molmasse [M<sup>+</sup>] 532. C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>FeOP<sub>2</sub> (532.34) ber.: C, 69.94; H, 4.82%.

2. [Bis(diphenylphosphino)methanid](η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen(II) (**3**). Eine Lösung von 200 mg (0.38 mmol) **2** und 58 mg (0.76 mmol) Me<sub>3</sub>P in 15 ml Benzol wird bei Raumtemperatur unter Rühren 5 h mit UV-Licht (Quarzlampe TQ 718 700W Hanau) bestrahlt. Die dunkelrote Reaktionslösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingedampft, zurückbleibendes **3** mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 187 mg (85%). Rotes Kristallpulver. Schmp. 92° C (DTA, Zers.). Gef.: C, 68.48; H, 6.21. Molmasse [M<sup>+</sup>] 580. C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>FeP<sub>3</sub> (580.41) ber.: C, 68.29; H, 6.08%.

3. Umsetzung von **2** mit MeOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. Eine Lösung von 640 mg (1.20 mmol) **2** in 20 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 197 mg (1.20 mmol) MeOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> gelöst in 5 ml Toluol, versetzt und das Reaktionsgemisch 4 h gerührt. Danach wird der ausgefallene orangegelbe Feststoff abgetrennt, mit Pentan gewaschen, im Vakuum getrocknet und <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch als Gemisch von **1b**, *syn-4*, *anti-4* und **6** bestimmt.

**Dank.** Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeiten durch Sachmittel, die Alexander von Humboldt-Stiftung durch ein Stipendium für Th. A. Br..

#### Literatur

- 1 W. Malisch, H. Blau, K. Blank, C. Krüger und K. Liu, J. Organomet. Chem., 296 (1985) C32.
- 2 H. Blau, W. Malisch, S. Voran, K. Blank und C. Krüger, J. Organomet. Chem., 202 (1980) C33.

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

- 3 A. Stasunik und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) C47.
- 4 Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **2** wurden nach 5-tägigem Stehen aus einer mit Pentan überschichteten gesättigten Toluollösung gewonnen.  
 $C_{31}H_{26}FeOP_2$ , Molmasse 532.34, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Kristallgrösse  $0.18 \times 0.15 \times 0.20$  mm,  $a$  1073.8(8),  $b$  1309.0(3),  $c$  3709(1) pm,  $V$  5214(6)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*,  $Z=8$ ,  $D_c$  1.36 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  7.72 cm<sup>-1</sup>,  $\omega/\theta$ -scan. Datensammlung von 5162 unabhängigen Reflexen bei 20 °C ( $1.5^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ ), davon 3196 beobachtet [ $F_o^2 \geq 2.0\sigma(F_o^2)$ ]. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt (max. Trans. 99.71%, min. Trans. 95.46%). Strukturlösung durch direkte Methoden (SHELXS 86) und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Lageparameter der Wasserstoffe wurden geometrisch berechnet.  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.043$   $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2)^{-1}$ , 316 Parameter. Maximale Restelektronendichte 0.59 e Å<sup>-3</sup>.  
 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **2** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54300, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 5 R.B. English und M.M. de V. Steyn, *Acta Cryst.*, B 35 (1979) 954.
- 6 Entsprechende Daten finden sich für Bis(diphenylphosphino)methanid-Platinkomplexe: J.M. Basselt, J.R. Mandl und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1145 und J. Browning, G.W. Bushnell und K.R. Dixon, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) C11.
- 7 Charakteristische NMR-Daten:  
**2**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  4.02 (t, <sup>3</sup>J(PFeCH) 1.2 Hz, 5H, H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>), 2.73 ppm (t, <sup>2</sup>J(PCH) 4 Hz, 1H, HC). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  22.97 ppm (t, <sup>1</sup>J(PC) 59.2 Hz, CH). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  1.80 ppm. IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\nu$ (CO) 1940(s) cm<sup>-1</sup>.  
**3**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  2.96 (m, 1H, HC), 0.71 ppm (d, <sup>2</sup>J(PCH) 7.35 Hz, 9H, H<sub>3</sub>CP). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  21.31 (t, <sup>1</sup>J(PC) 49.9 Hz, CH), 19.69 ppm (d, <sup>1</sup>J(PC) 24.6 Hz, CH<sub>3</sub>P). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): A<sub>2</sub>B  $\delta_A$  8.33 (PPh<sub>2</sub>);  $\delta_B$  24.07 ppm (PCH<sub>3</sub>),  $J(AB) -61$  Hz.  
*syn-4/anti-4/6*: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  5.19/5.01/5.11 (t, <sup>3</sup>J(PFeCH) 1.22/1.35/1.21 Hz, 5H, H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>), 4.55/5.51/- (tq, <sup>2</sup>J(PCH) 13.54/10.30 Hz, <sup>3</sup>J(HCCH) 7.27/7.85 Hz, 1H, HC), 1.24/1.04/- (td, <sup>3</sup>J(PCCH) 15.27/17.0 Hz, <sup>3</sup>J(HCCH) 7.27/7.85 Hz, 3H, H<sub>3</sub>C), -/-/1.69. 1.24 ppm (t, <sup>3</sup>J(PCCH) 14.61/16.34, Hz, 3H, H<sub>3</sub>C). <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  54.27/50.96/65.08 (t, <sup>1</sup>J(PC) 23.9/24.8/23.6 Hz, CR(CH<sub>3</sub>), 15.24/14.06/26.78, 25.97 ppm (<sup>2</sup>J(PCC) 6.0/5.0/5.0, 3.0 Hz, (CH<sub>3</sub>)CR (R = H, CH<sub>3</sub>)). <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  43.83/42.73/62.91 ppm. IR (CH<sub>3</sub>CN):  $\nu$ (CO) 1975/1975/1975 (s) cm<sup>-1</sup>.