

*Journal of Organometallic Chemistry*, 431 (1992) C29–C32  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22775PC

Preliminary communication

## Ein neues Verfahren zur Synthese von Metall-funktionalisierten Diphosphenen, Arsaphosphenen und Tetraphospha-bicyclobutanen

Peter Jutzi und Sylvia Opiela

*Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, W-4800 Bielefeld (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. März 1992)

### Abstract

In the reaction with nucleophiles of the type  $M'[M(CO)_2C_5R_5]$  ( $M' = Na, K$ ;  $M = Fe, Ru$ ;  $R = H, CH_3$ ), the pentamethylcyclopentadienyl ( $Cp^*$ ) ligand in the known diphosphenes  $Cp^*P=PMes^*$  and  $Cp^*P=PCp^*$ , and in the arsaphosphene  $Cp^*As=PMes^*$  acts as a nucleofugal leaving group. This behaviour opens an alternative synthetic route to transition-metal substituted diphosphenes, arsaphosphenes, and tetraphospha-bicyclobutanes.

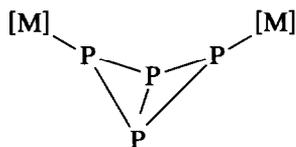
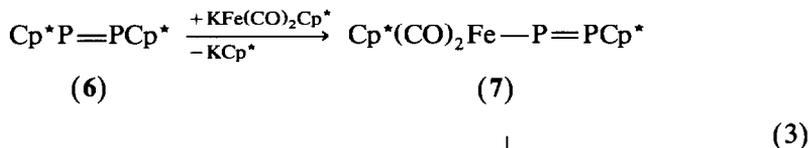
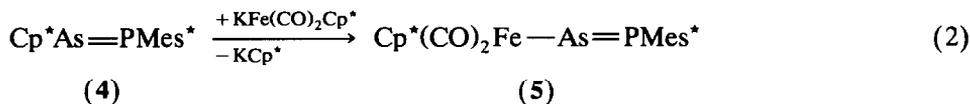
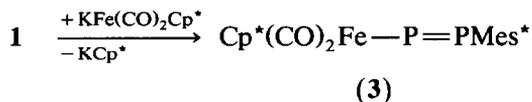
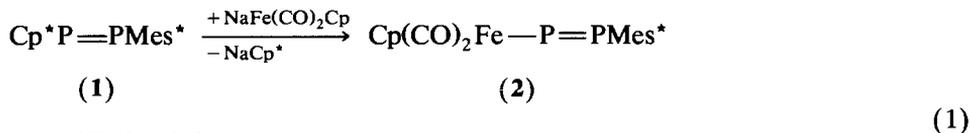
Nach Untersuchungen von Malisch und Mitarbeitern zeichnen sich Metall-substituierte Phosphor-Verbindungen des Typs  $Cp(CO)_x(L)M-PR_2$  durch eine hohe Reaktionsfreudigkeit sowohl am Phosphoratom als auch am Übergangsmetall aus [1]. Analoges gilt nach Arbeiten aus der Gruppe von Weber auch für Metall-funktionalisierte Doppelbindungssysteme des Typs  $Cp(CO)_x(L)M-EI=PR$  ( $EI = P, As$ ) [2–4] sowie für Tetraphospha-bicyclobutan-Derivate des Typs  $[Cp(CO)_x(L)M-P]_2P_2$  [5], so daß es durchaus von Interesse ist, für letztere Verbindungsklassen neue Synthesewege zu erschließen [6]. Im Rahmen unserer Untersuchungen an pentamethylcyclopentadienyl( $Cp^*$ )-substituierten Doppelbindungssystemen des Typs  $Cp^*EI=PR$  ( $EI = P, As$ ) [7] und  $Cp^*P=PCp^*$  [8] nutzen wir den  $Cp^*$ -Liganden unter anderem auch als nukleofuge Abgangsgruppe; bei derartigen Reaktionen ist es unser Ziel, die jeweils vorhandene Doppelbindungseinheit zu erhalten [8,9]. Im Folgenden beschreiben wir einen neuen Zugang zu Metall-funktionalisierten Doppelbindungssystemen und Tetraphospha-bicyclobutan-Derivaten, wobei wir die Reaktivität von  $EI-Cp^*$ -Bindungen ( $EI = P, As$ ) gegenüber Metallaten ausnutzen.

Setzt man das Diphosphen  $Cp^*P=PMes^*$  (1) [7] in Tetrahydrofuran bei 0°C mit stöchiometrischen Mengen der Metallate  $NaFe(CO)_2Cp$  bzw.  $KFe(CO)_2Cp^*$  um,

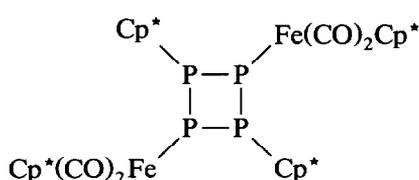
Correspondence to: Dr. P. Jutzi, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, W-4800 Bielefeld, Deutschland.

so werden unter Abspaltung der entsprechenden Alkalimetall-cyclopentadienide die Ferrio-diphosphene  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{PMes}^*$  (**2**) bzw.  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{PMes}^*$  (**3**) gebildet (Gleichung 1). Das Vorliegen der leicht zersetzlichen Verbindung **2** ist nur durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung nachgewiesen [10\*]; Verbindung **3** dagegen kann in Form eines dunkelroten Pulvers isoliert und wie üblich charakterisiert werden (siehe Experimentaltel). Die Beobachtungen zur Stabilität von **2** und **3** decken sich mit Literaturangaben [2].

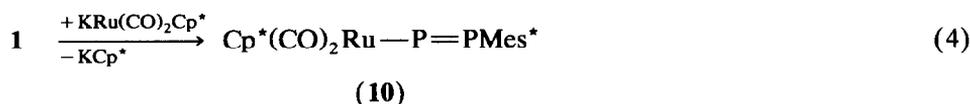
Bei der Umsetzung des zu **1** analogen Arsaphosphens  $\text{Cp}^*\text{As}=\text{PMes}^*$  (**4**) [7] mit dem Metallat  $\text{KFe}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$  kann direkt nach Zusammengabe der Edukte das Literatur-bekannte [3] Ferrio-arsaphosphene  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}=\text{PMes}^*$  (**5**)  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch [11\*] nachgewiesen werden (Gleichung 2). Verbindung **5** zersetzt sich bereits nach kurzer Zeit; aus der Reaktionslösung läßt sich als Hauptprodukt das Diphosphene  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$  isolieren.



(9, [M] =  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$ )



(8)



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

Setzt man das zweifach Cp\*-substituierte Diphosphen Cp\*P=PCp\* (**6**) [8] in Tetrahydrofuran bei 0°C in 1:1-Stöchiometrie mit dem Metallat KFe(CO)<sub>2</sub>Cp\* um, so läßt sich kurz nach Zusammengabe der Reaktanden <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch die Bildung des Monosubstitutionsproduktes Cp\*(CO)<sub>2</sub>Fe-P=PCp\* (**7**) nachweisen [12\*]. Verbindung **7** dimerisiert bereits nach kurzer Zeit zum Tetraphospha-cyclobutan-System **8**. Auch Verbindung **8** läßt sich nur <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisieren [13\*], da sehr schnell unter Abspaltung von Bi-pentamethylcyclopentadienyl das Diferrio-tetraphospha-bicyclobutan **9** gebildet wird (Gleichung 3). Verbindung **9** fällt als hellbraunes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches und noch gering verunreinigtes Pulver an, welches nur in Tetrahydrofuran bedingt löslich ist (siehe Experimentaltteil). Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **9** sowie dessen Eigenschaften stimmen mit Literaturangaben [5] überein.

Im Vergleich zum Tetraphospha-cyclobutan (Cp\*P)<sub>4</sub> [14] ist Verbindung **8** thermisch weit weniger beständig. Die Aktivierung der Metall-gebundenen Phosphoratome überträgt sich offensichtlich auf die nachbarständigen Phosphoratome und führt zu einer vergleichsweise leichteren Spaltung der P-Cp\*-Bindung.

Der Vorteil des hier beschriebenen Syntheseverfahrens liegt in der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe und in der hohen Umsatzrate. Neben den hier beschriebenen Verbindungen **1**, **4** und **6** sollten auch andere Cp\*-substituierte Doppelbindungssysteme als Edukte einsetzbar sein. Daß auch andere Metallate als Edukte in Frage kommen, zeigt die Umsetzung von **1** mit KRu(CO)<sub>2</sub>Cp\*, die in sehr guter Ausbeute zum Ruthenio-diphosphen Cp\*(CO)<sub>2</sub>Ru-P=PMes\* (**10**) führt (Gleichung 4). Verbindung **10** fällt als orange-gelbes Pulver an (siehe Experimentaltteil) und ist ebenfalls bereits Literatur-bekannt [2].

## Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

*Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)ferrio-(2,4,6-tri-<sup>t</sup>butylphenyl)diphosphen* (**3**). Zu einer Lösung von 840 mg (1.89 mmol) **1** in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei 0°C langsam eine Lösung von 2.00 mmol KFeCp\*(CO)<sub>2</sub> getropft. Man rührt 1 h bei dieser Temperatur. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand nochmals mit Hexan extrahiert. Nach Abziehen des Hexans und Aufnahme in Toluol erhält man durch Kristallisation bei -30°C ein dunkelrotes Pulver von **13**.

Ausbeute: 610 mg (55%); Schmp.: 164°C; Lit.: 164°C [2]. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 7.64 (s, 2H, C<sub>H</sub><sub>arom.</sub>); 1.75 (s, 18H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.45 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 1.33 (s, 9H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 204 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 15 Hz, CO); 153 (d, J(PC) = 8 Hz, C<sub>arom.</sub>); 148 (s, C<sub>arom.</sub>); 123 (s, C<sub>H</sub><sub>arom.</sub>); 101 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 39 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 35.0 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.9 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 32 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 10 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 4.5 Hz, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 717 (d, <sup>1</sup>J(PP) = 597 Hz, PFe); 551 (d, <sup>1</sup>J(PP) = 597 Hz, PMes\*).

*2,4-Bis[dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]-tetraphosphabicyclo-[1.1.0]butan* (**9**). Zu einer Lösung von 1.00 g (3.00 mmol) **6** in 20 ml Tetrahydrofuran wird bei 0°C schnell eine äquimolare Lösung von KFeCp\*(CO)<sub>2</sub> in Tetrahydrofuran getropft. Man läßt noch 1 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Filtration und Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand mit

mehreren Portionen Hexan extrahiert. Zurück bleibt **9** als leicht verunreinigtes, hellbraunes Pulver, das sich nur mäßig in Tetrahydrofuran löst.

Ausbeute 240 mg (39%).  $^{31}\text{P}$ -NMR (THF):  $\delta$  (ppm) =  $-46.5$  (t,  $^1J(\text{PP}) = 185$  Hz [M]PP);  $-335.3$  (t,  $^1J(\text{PP}) = 185$  Hz, [M]PP). Gef.: C, 47.70; H, 5.01.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}_4$  (618.1) ber.: C, 46.64; H, 4.89%.

*Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenio-(2.4.6-tri-<sup>t</sup>butylphenyl)diphosphen (10)*. Zu einer Lösung von 440 mg (1.00 mmol) **1** in 10 ml THF wird bei 0°C langsam eine THF-Lösung von 1.00 mmol  $\text{KFe}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$  getropft. Man rührt noch 1 h;  $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle zeigt eine vollständige Umsetzung an. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand nochmals mit Hexan extrahiert. Nach Einengen der Hexan-Lösung erhält man **10** in Form orangegelber Kristalle.

Ausbeute 250 mg (42%); Schmp.: 169°C; Lit.: 169–170°C [2].  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.65 (s, 2 H,  $\text{C}H_{\text{arom}}$ ); 1.76 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.44 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 1.33 (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 680 (d,  $^1J(\text{PP}) = 596$  Hz, RuP); 550 (d,  $^1J(\text{PP}) = 596$  Hz, PMes\*). Gef.: C, 59.92; H, 7.27.  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$  (599.7) ber.: C, 60.08; H, 7.41%.

**Dank.** Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

### Literatur und Bemerkungen

- 1 W. Angerer, W.S. Sheldrick und W. Malisch, Chem. Ber., 118 (1985) 1261; dort weitere Zitate.
- 2 L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt und R. Boese, Organometallics, 6 (1987) 110.
- 3 L. Weber, D. Bungardt, R. Boese und D. Bläser, Chem. Ber., 121 (1988) 1033.
- 4 L. Weber, Chem. Rev., im Druck.
- 5 L. Weber und U. Sonnenberg, Chem. Ber., 124 (1991) 725.
- 6 Siehe auch: P. Jutzi und U. Meyer, Chem. Ber., 121 (1988) 559.
- 7 P. Jutzi und U. Meyer, J. Organomet. Chem., 326 (1987) C6.
- 8 P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs und M. Dartmann, Angew. Chem., 98 (1986) 894.
- 9 P. Jutzi, U. Meyer, Phosphorus Sulfur, 40 (1988) 275.
- 10  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **2** (in THF):  $\delta$  (ppm): 671 (d,  $^1J(\text{PP}) = 600$  Hz, PFe); 563 (d, PMes\*).
- 11  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **5** (in THF):  $\delta$  (ppm): 602 (s).
- 12  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **7** (in THF):  $\delta$  (ppm): 690 (d,  $^1J(\text{PP}) = 625$  Hz, PFe); 559 (d, PCp\*).
- 13  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **9** (in THF):  $\delta$  (ppm): 27; 14 (AA'BB'-System).
- 14 P. Jutzi und T. Wippermann, J. Organomet. Chem., 287 (1985) C5.