

Fünfgliedrige Phosphametallacyclen

$\text{Cp}(\text{OC})\text{M}-\text{PR}_2-\text{C}(=\text{S})-\text{N}(\text{ME})-\text{C}(=\text{O})$: Darstellung durch [3 + 2]-Cycloaddition der Metallo-phosphane $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}-\text{PR}_2$ (M = Fe, Ru; R = Alkyl, Aryl) mit Methylisothiocyanat Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, LVIII¹

Wolfgang Malisch *, André Spörl, Helmut Pfister

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

Eingegangen am 12 Mai 1998

Abstract

Deprotonation of the cationic phosphane complexes $\{\text{Cp}(\text{OC})_2[\text{R}_2(\text{H})\text{P}]\text{M}\}\text{X}$ (M = Fe, Ru; X = BF_4 , PF_6) (**1a–d**) with $\text{KO}t\text{-Bu}$ in the presence of methylisothiocyanate (**2**) yields the five-membered phosphametallacycles $\text{Cp}(\text{OC})\text{M}-\text{PR}_2-\text{C}(=\text{S})-\text{N}(\text{Me})-\text{C}(=\text{O})$ [M = Fe, $\text{PR}_2 = \text{P}(t\text{-Bu})_2$ (**3a**), PPh_2 (**3b**), $\text{P}(t\text{-Bu})\text{Ph}$ (**3c**); M = Ru, $\text{PR}_2 = \text{P}(i\text{-Pr})_2$ (**3d**)]. Treatment of the metallacycle **3b** with $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ affords the cationic iron complex $\{\text{Cp}(\text{OC})_2[\text{Me}(\text{H})\text{N}-\text{C}(=\text{S})-(\text{Ph})_2\text{P}]\text{Fe}\}\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**4**). The structure of **3b** was determined by single-crystal X-ray diffraction. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Metallo-Phosphanes; Cycloaddition; Phosphametallacycles; Ring opening

1. Einleitung

Metallo-phosphane des Typs $\text{C}_5\text{R}'_5(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{PR}_2$ (R = Alkyl, Aryl; R' = H, Me) zeichnen sich durch eine vielfältige Reaktivität des Phosphido-Phosphors aus, die einen effizienten Zugang zu Eisenfragment-substituierten Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 4 und 5 eröffnet [2]. Außerdem repräsentieren solche Metallo-phosphane, wie auch die entsprechenden Ferrio-phosphaalkene und -diphosphene, $\text{P}-\text{M}-\text{C}-1,3$ -Dipole, in denen der Phosphor als nukleophiles, der Carbonylkohlenstoff als elektrophiles Zentrum fungiert ([2]h–1, [3]).

Belege für das 1,3-dipolare Reaktionsverhalten wurden vornehmlich anhand der Umsetzung mit elektronen-

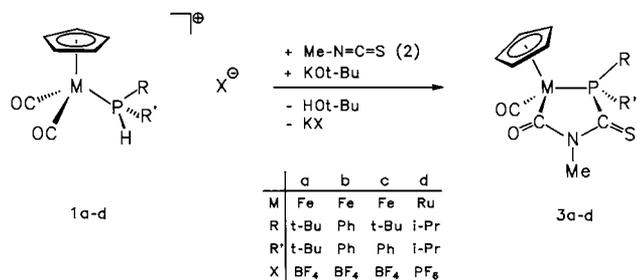
armen Alkinen und Alkenen erbracht, die zu Phosphametalla-cyclopentanonen und -pentenonen führen ([2]h–1, [3]). Nach Arbeiten von Huisgen [4] verhalten sich Heteroallene gegenüber zahlreichen 1,3-Dipolen als gute Dipolarophile, was sich für die Synthese von Heterocyclen über [3 + 2]-Cycloadditionen nutzen läßt. Dieser Aspekt blieb bislang im Zusammenhang mit den Metallo-phosphan-1,3-Dipolen unberücksichtigt und bildete für uns den Anlaß, die Reaktivität verschiedener CO-substituierter Metallo-phosphane der Eisengruppe gegenüber Heterokumulenen zu überprüfen. Wir berichten hier erstmals über solche 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Methylisothiocyanat.

2. Diskussion der Ergebnisse

Im Sinne einer möglichst einfachen Reaktionsführung wurden die verwendeten Ferrio- und Ruthenio-phosphane nicht direkt eingesetzt, sondern aus den

* Corresponding author. Tel.: +49 931 8885277; fax: +49 931 8884618; e-mail: Wolfgang.Malisch@mail.uni-wuerzburg.de

¹ Mitteilung LVII: siehe Mitteilung et al. [1].



Schema 1.

kationischen Phosphan Komplexen **1a–d** [5] in Gegenwart von Methylisothiocyanat **2** durch Basenzusatz erzeugt. Dazu wird eine Suspension von **1a–d** in Toluol nacheinander mit Methylisothiocyanat und KO*t*-Bu versetzt. Nach 30 min Reaktionszeit resultiert eine schwach gelb gefärbte Lösung, aus der **3a–d** als gelbe bis orangefarbene, mikrokristalline Feststoffe in Ausbeuten von 68 bis 83% isoliert werden, die eine gute Löslichkeit in Chloroform und aromatischen Solventien zeigen (Schema 1).

Die Bildung von **3a–d** belegt eine chemoselektive Cycloaddition der primär gebildeten Metallo-phosphane Cp(OC)₂M–PR₂ [M = Fe, PR₂ = P(*t*-Bu)₂, PPh₂, P(*t*-Bu)Ph; M = Ru, PR₂ = P(*i*-Pr)₂] unter Beanspruchung der N=C-Bindung von **2**, dessen Anlagerung zudem regiospezifisch unter (O)C–N– und P–C(S)-Bindungsknüpfung erfolgt.

Demgegenüber findet sich für den Phosphido-Zirkon-Komplex Cp₂ZrCl(PHCy) Insertion von Isothiocyanat in die Metall–Phosphor-Bindung unter Bildung eines N,S-koodinierten bidentaten Thiophosphino-amidato-Liganden ([6]a). Auch bei Amid-Metall-Komplexen ist der Einschub des Isothiocyanats in die Metall–Stickstoff-Bindung bevorzugt ([6]b).

Die Struktur von **3a–d** folgt aus den spektroskopischen Daten, die das Vorliegen einer Acylfunktion { $\nu(\text{CO}) = 1664\text{--}1654\text{ cm}^{-1}$; $\delta[\text{C}(\text{O})] = 218.8\text{--}204.9\text{ ppm}$, $^2J(\text{CFeP}) = 21.1\text{--}34.7\text{ Hz}$ } ebenso sicherstellen, wie die Bindung des C(S)-Kohlenstoffs von **2** an den Phosphido-Phosphor { $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta[\text{C}(\text{S})] = 224.4\text{--}205.0\text{ ppm}$, $^1J(\text{PC}) = 19.6\text{--}35.4\text{ Hz}$ }. Bemerkenswerterweise findet sich, wie für **3a** festgestellt, nur bei tiefer Temperatur je ein diskretes Dublettsignal für den Carbonyl- und Acylkohlenstoff { $\delta(^{13}\text{C}, 213\text{ K}) = 224.4$ bzw. 218.1 ppm [d, $^2J(\text{CFeP}) = 23.3$ bzw. 21.1 Hz]}}. Bei Raumtemperatur sind diese Signale koalesziert, was einen schnell ablaufenden Koordinationswechsel des Stickstoffatoms zwischen den beiden Carbonylkohlenstoffen C1 und C2 zeigt, der auch für **3b–d** gilt (Abb. 1).

Die Struktur der Cycloadditionsprodukte **3a–d** wird zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse von **3b** sichergestellt. Es finden sich dabei zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, von denen eines in Abb. 2 dargestellt und aufgrund der annähernd

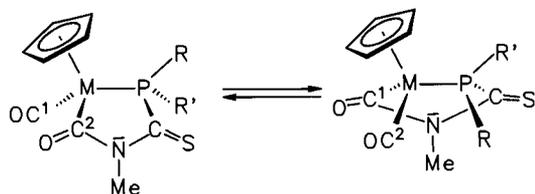


Abb. 1. Koordinationswechsel des Stickstoffatoms zwischen den Carbonylkohlenstoffen C1 und C2.

gleichen kristallographischen Daten exemplarisch diskutiert wird.

Zentrale Struktureinheit von **3b** ist eine durch die Atome Fe1, P1, C7, N1 und C8 definierte, fünf-gliedrige Ringanordnung mit exocyclischer C=O- und C=S-Einheit. Die Atome P1, N1, C7, C8 kommen nahezu in einer Ebene zu liegen [C8–N1–C7–P1 –5.9(3)°], während das Eisenfragment leicht aus dieser Ebene herausgehoben ist [N1–C7–P1–Fe1 21.11(19)°]. Die Atomabstände Fe1–P1 [2.1465(8) Å], Fe1–C8 [1.929(3) Å] und C8–O2 [1.204(3) Å] liegen im Bereich der vergleichbaren Phosphametallacyklen Cp(OC)Fe–PPh₂–C(CO₂Me)=C(CO₂Me)–C=O ([3]b) bzw. Cp(OC)Fe–P(Ph)[N(SiMe₃)₂]–C(CF₃)=C(CF₃)–C=O ([3]a).

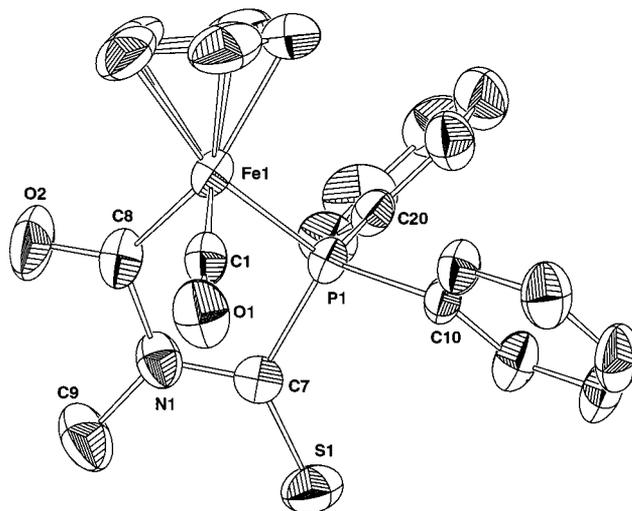
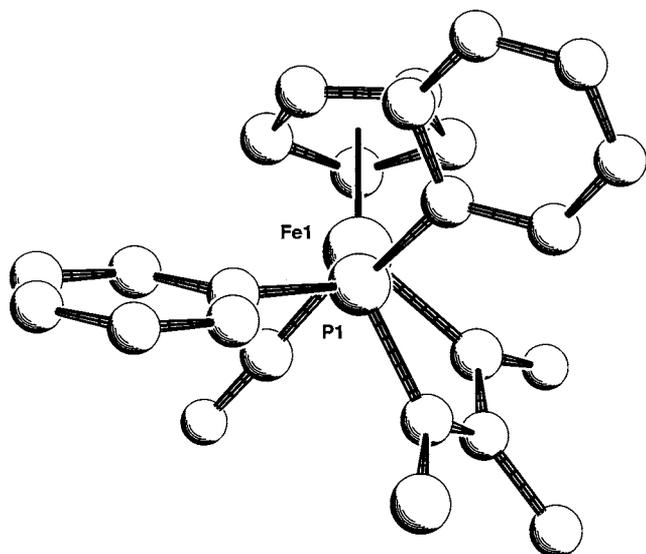


Abb. 2. ORTEP-Plot von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1–C1 1.735(3), Fe1–C8 1.929(3), Fe1–P1 2.1465(8), S1–C7 1.643(3), P1–C10 1.816(2), P1–C20 1.827(3), P1–C7 1.865(3), O1–C1 1.151(3), O2–C8 1.204(3), N1–C7 1.330(3), N1–C9 1.472(4), N1–C8 1.487(4); C1–Fe1–C8 90.24(12), C1–Fe1–P1 93.11(9), C8–Fe1–P1 83.51(8), C10–P1–C20 103.91(11), C10–P1–C7 107.24(12), C20–P1–C7 102.53(12), C10–P1–Fe1 121.25(9), C20–P1–Fe1 117.75(8), C7–P1–Fe1 102.20(9), C7–N1–C9 120.7(2), C7–N1–C8 119.5(2), C9–N1–C8 119.7(2), O1–C1–Fe1 178.3(3), N1–C7–S1 125.9(2), N1–C7–P1 109.14(19), S1–C7–P1 124.93(16), O2–C8–N1 113.5(3), O2–C8–Fe1 128.1(2), N1–C8–Fe1 118.25(18); C8–N1–C7–P1 –5.9(3), N1–C7–P1–Fe1 21.11(19), Cp(Z)–Fe1–P1–C7 152.69, C20–P1–Fe1–Cp(Z) 41.37, C10–P1–Fe1–Cp(Z) 88.19, Fe1–P1–C20–C25 –88.9(2), Fe1–P1–C10–C15 176.60(19), C10–P1–Fe1–C1 –51.55(13).

Abb. 3. Blick entlang der P1–Fe1-Bindungsachse von **3b**.

Hervorzuheben ist die planare Koordination des Stickstoffatoms N1 ([7]a) (Winkelsumme 359.9°), die zusammen mit dem C7–N1-Atomabstand ($1.330(3)$ Å), der für einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil spricht, eine mesomere Wechselwirkung des Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Thiocarbonyl-Kohlenstoff indiziert ([7]b). Diese Interpretation wird auch durch die gegenüber einer C=S-Doppelbindung (1.61 Å) [8] leicht elongierte C7–S1-Bindung [$1.643(3)$ Å] unterstützt. Der sp^2 -hybridisierte Ringkohlenstoff C7 zeigt eine planare Koordination (Winkelsumme 359.97°), wobei der kleinste Winkel innerhalb des Rings liegt (P1–C7–N1 $109.14(19)^\circ$). Hierdurch erfahren die beiden Winkel zum Schwefelatom eine Aufweitung auf $124.93(16)^\circ$ (P1–C7–S1) bzw. $125.9(2)^\circ$ (N1–C7–S1).

Der Wert des C8–N1-Abstands ($1.487(4)$ Å) im Ring übertrifft den der N–Me-Gruppe (C9–N1 $1.472(4)$ Å), was eine donative Bindung zwischen dem Stickstoff N1 der Thioamid-Struktur und dem Kohlenstoff C8 der CO-Einheit nahelegt. In gleicher Weise ist der Winkel der Acyl-Funktion mit dem Eisen zu interpretieren (O2–C8–Fe1 $128.1(2)^\circ$), der im Vergleich zu 'normalen' Acyl-Komplexen Cp(OC)(Ph₃P)Fe–C(O)R [R = Me: $124.3(2.2)^\circ$, $\overline{\text{CH}_2\text{--C(H)--CH}_2\text{--CH}_2$ $123.1(4)^\circ$] [9] aufgeweitet ist.

Die Integration des C=S–Kohlenstoffatoms in den Fünfring verhindert die ideale *trans* Position der P1–C7-Bindung zum Cp-Ring (Cp(Z)–Fe1–P1–C7 152.69°) (Abb. 3). Die Folge ist eine stärkere Orientierung der Phenylringe zur Cp- bzw. CO-Einheit (C20–C25: C20–P1–Fe1–Cp(Z) 41.37° bzw. C10–

C15: C10–P1–Fe1–C1 $-51.55(13)^\circ$). Die daraus resultierende räumliche Nähe des Phenylrings C20–C25 zum Cp-Ring bedingt dessen senkrechte Stellung zur Fe1–P1-Achse (Fe1–P1–C20–C25 $-88.9(2)^\circ$), C10–C15 hingegen findet sich mit dieser in einer Ebene (Fe1–P1–C10–C15 $176.60(19)^\circ$).

Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die größten Winkel zwischen dem Metallfragment und den Phenyleinheiten auftreten (Fe1–P1–C10 $121.25(9)^\circ$, Fe1–P1–C20 $117.75(8)^\circ$); der kleinste Winkel liegt innerhalb des Rings (Fe1–P1–C7 $102.20(9)^\circ$).

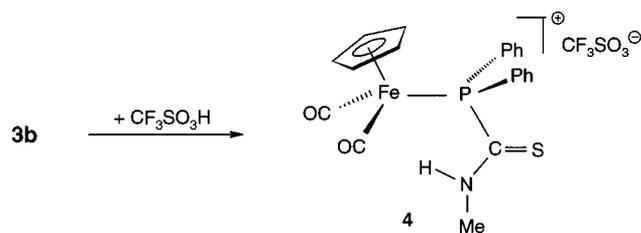
Im Rahmen von Studien zum Aufbau funktioneller Phosphane am Metall und ihrer Ablösung ist eine Überführung der aus den Metallo-phosphanen und Organoisothiocyanaten gewonnenen Kopplungsprodukte in kationische Phosphan-Komplexe bedeutsam. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurde **3b** mit Trifluormethansulfonsäure in Toluol zur Reaktion gebracht. Es erfolgt innerhalb kurzer Zeit Bildung des komplexen Salzes **4**, das aus der Lösung ausfällt. Komplex **4**, dessen Kation als Ligand Diphenylthioformamidatophosphan aufweist, resultiert aus **3b** durch Protonierung des Stickstoffs und Lösen der donativen N–C(O)-Bindung (Schema 2).

Die hier vorgestellte Möglichkeit einer [3+2]-Cycloaddition von Metallo-phosphanen mit Organoisothiocyanaten wird zur Zeit bezüglich ihrer Übertragbarkeit auf Vertreter mit P–H-Funktion überprüft, die zusätzliche Kopplungsmöglichkeiten unter Insertion versprechen.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Angaben

Alle Umsetzungen erfolgten in einer Atmosphäre von getrocknetem und gereinigtem Stickstoff in Schlenk-Technik. Lösungsmittel und Glasgeräte waren entsprechend vorbehandelt.—IR: Perkin-Elmer 283.—¹H-, ¹³C{¹H}-, ³¹P{¹H}-NMR: Bruker AMX 400.—Schmelzpunkte: Du Pont Thermal Analyzer (DSC-Zelle).



Schema 2.

3.2. 1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-1-ferra-2,2-di(*tert.*-butyl)-2-phospha-3-thion-4-methyl-4-aza-cyclopentan-5-on (**3a**)

Eine Suspension von 254 mg (0.62 mmol) $\{\text{Cp}(\text{OC})_2[(t\text{-Bu})_2(\text{H})\text{P}]\text{Fe}\}\text{BF}_4$ (**1a**) in 15 ml Toluol wird unter Rühren bei Raumtemperatur nacheinander mit 45 mg (0.62 mmol) Methylisothiocyanat (**2**) und 76 mg (0.68 mmol) *KOt*-Bu versetzt. Nach 30 min wird Unlösliches abgetrennt, die Lösung im Vakuum bis auf 2 ml eingengt, **3a** durch Zugabe von 10 ml Pentan gefällt, abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.—Ausb. 171 mg (70%).—Orangefarbenes mikrokristallines Pulver.—Schmp. 105°C.— $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 4.78 (s, 5H, H_5C_5), 3.11 (s, 3H, H_3CN), 1.39 ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 13.6$ Hz, 18H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$].— $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 213 K): δ = 224.4 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.3$ Hz, CO], 218.1 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 21.1$ Hz, C(=O)-Fe], 206.1 [d, $^1J(\text{PC}) = 19.6$ Hz, C=S], 84.9 [s, C_5H_5], 40.1 [d, $^1J(\text{PC}) = 16.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.2 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 5.1$ Hz, CH_3N], 30.3 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 29.5 ppm [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$].— $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = 142.6 ppm.—IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 1942$ (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1654$ (m) cm^{-1} . $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{FeNO}_2\text{PS}$ (395.28): ber. C 51.66, H 6.63, N 3.54; gef. C 51.17, H 6.68, N 3.68%.

3.3. 1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-1-ferra-2,2-diphenyl-2-phospha-3-thion-4-methyl-4-aza-cyclopentan-5-on (**3b**)

Analog **3a** aus 232 mg (0.51 mmol) $\{\text{Cp}(\text{OC})_2[\text{Ph}_2(\text{H})\text{P}]\text{Fe}\}\text{BF}_4$ (**1b**), 38 mg (0.51 mmol) Methylisothiocyanat (**2**) und 64 mg (0.57 mmol) *KOt*-Bu.—Ausb. 161 mg (72%).—Orangefarbenes mikrokristallines Pulver.—Schmp. 136°C.— $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.64–7.41 (m, 10 H, H_5C_6), 4.55 (s, 5H, H_5C_5), 3.38 ppm (s, 3H, H_3CN).— $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 218.8 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 25.3$ Hz, CO/C(=O)-Fe], 205.4 [d, $^1J(\text{PC}) = 35.4$ Hz, C=S], 133.7 [d, $^1J(\text{PC}) = 40.8$ Hz, *ipso*-C], 133.4 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.6$ Hz, *o*-C], 131.1 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.3$ Hz, *p*-C], 128.3 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.6$ Hz, *m*-C], 85.4 (s, C_5H_5), 33.6 ppm [d, $^3J(\text{PCNC}) = 6.4$ Hz, CH_3N].— $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = 114.5 ppm.—IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 1954$ (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1662$ (m) cm^{-1} . $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{FeNO}_2\text{PS}$ (435.26): ber. C 57.95, H 4.17, N 3.22; gef. C 57.82, H 4.49, N 3.19%.

3.4. 1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-1-ferra-2-(*tert.*-butyl)-2-phenyl-2-phospha-3-thion-4-methyl-4-aza-cyclopentan-5-on (**3c**)

Analog **3a** aus 288 mg (0.67 mmol) $\{\text{Cp}(\text{OC})_2[\text{Ph}(t\text{-Bu})(\text{H})\text{P}]\text{Fe}\}\text{BF}_4$ (**1c**), 49 mg (0.67 mmol) Methylisothio-

cyanat (**2**) und 83 mg (0.74 mmol) *KOt*-Bu.—Ausb. 189 mg (68%).—Orangefarbenes mikrokristallines Pulver.—Schmp. 114°C (Zers.).— $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.63–7.38 (m, 5H, H_5C_6), 4.50 (s, 5H, H_5C_5), 3.35 [d, $^4J(\text{PCNCH}) = 0.7$ Hz, 3H, H_3CN], 1.42 ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 15.6$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$].— $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 220.6 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.8$ Hz, CO], 218.6 [d, $^2J(\text{PFeC}) = 23.1$ Hz, C(=O)-Fe], 205.5 [d, $^1J(\text{PC}) = 27.7$ Hz, C=S], 135.7 [d, $^1J(\text{PC}) = 37.5$ Hz, *ipso*-C], 131.4 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.4$ Hz, *o*-C], 129.8 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.2$ Hz, *p*-C], 128.2 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.3$ Hz, *m*-C], 85.3 (s, C_5H_5), 36.7 [d, $^1J(\text{PC}) = 23.3$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.0 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 5.8$ Hz, CH_3N], 28.2 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.3$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$].— $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = 130.9 ppm.—IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 1948$ (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1660$ (m) cm^{-1} . $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{FeNO}_2\text{PS}$ (415.27): ber. C 54.95, H 5.34, N 3.37; gef. C 54.33, H 5.43, N 3.35%.

3.5. 1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-1-ruthena-2,2-di(*iso*-propyl)-2-phospha-3-thion-4-methyl-4-aza-cyclopentan-5-on (**3d**)

Analog **3a** aus 126 mg (0.26 mmol) $\{\text{Cp}(\text{OC})_2[(i\text{-Pr})_2(\text{H})\text{P}]\text{Ru}\}\text{PF}_6$ (**1d**), 19 mg (0.26 mmol) Methylisothiocyanat (**2**) und 32 mg (0.28 mmol) *KOt*-Bu in 15 ml Toluol.—Ausb. 89 mg (83%).—Hellgelbes mikrokristallines Pulver.—Schmp. 129°C.— $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 5.24 (s, 5H, H_5C_5), 3.27 [d, $^4J(\text{PCNCH}) = 1.2$ Hz, 3H, H_3CN], 2.63–2.58 [m, 2H, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$], 1.15 [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 16.0$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 6.8$ Hz, 6H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}$], 1.07 ppm [dd, $^3J(\text{PCCH}) = 17.5$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 7.0$ Hz, 6H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}$].— $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 205.0 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.8$ Hz, C=S], 204.9 [d, $^2J(\text{PRuC}) = 34.7$ Hz, CO/C(=O)-Ru], 86.0 (s, C_5H_5), 31.1 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 5.8$ Hz, CH_3N], 28.2 [d, $^1J(\text{PC}) = 30.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 16.8 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 16.7 ppm [s, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].— $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = 119.9 ppm.—IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 1959$ (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1664$ (m) cm^{-1} . $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{PRuS}$ (412.45): ber. C 43.68, H 5.38, N 3.40; gef. C 43.27, H 5.37, N 3.30%.

3.6. $\{\text{Dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[\text{diphenyl}(N\text{-methylthioformamido})\text{phosphan}]\text{eisen(II)}\}\text{trifluormethansulfonat}$ (**4**)

Eine Lösung von 93 mg (0.21 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{-Fe-PPh}_2\text{C(=S)-N(Me)-C(=O)}$ (**3b**) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 32 mg (0.21 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Nach 30 min wird ausgefallenes **4** abgetrennt, fünfmal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet

—Ausb. 123 mg (98%).—Gelbes mikrokristallines Pulver.—Schmp. 124°C.—¹H-NMR ([D₆]-Aceton): δ = 9.57 (br, 1H, HN), 7.85–7.65 (m, 10H, H₅C₆), 5.60 (s, 5H, H₅C₅), 3.27 [dd, ³J(HCNH) = 4.6 Hz, ⁴J(HCNCP) = 1.4 Hz, 3H, H₃CN].—¹³C-NMR ([D₆]-Aceton): δ = 210.4 [d, ²J(CFeP) = 23.1 Hz, CO], 198.7 [d, ¹J(CP) = 33.4 Hz, C=S], 134.0 [d, ²J(CCP) = 10.5 Hz, *o*-C], 133.5 [d, ⁴J(CCCCP) = 2.6 Hz, *p*-C], 130.8 Hz [d, ¹J(CP) = 42.9 Hz, *ipso*-C], 130.7 [d, ³J(CCCP) = 10.5 Hz, *m*-C], 89.4 (s, C₅H₅), 34.8 ppm [d, ³J(CNCP) = 1.4 Hz, CH₃N].—¹⁹F-NMR ([D₆]-Aceton): δ = –80.4 ppm.—³¹P-NMR ([D₆]-Aceton): δ = 86.9 ppm.—IR (Methylenchlorid): ν(CO) = 2058 (vs), 2014 (vs) cm⁻¹.—C₂₂H₁₉F₃FeNO₅PS₂ (585.34): ber. C 45.14, H 3.27, N 2.39; gef. C 45.13, H 3.26, N 2.30%.

3.7. Röntgenstrukturanalyse von **3b**

Geeignete Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **3b** in Toluol bei Raumtemperatur erhalten. Summenformel: C₂₁H₁₈FeNO₂PS, Molekulargewicht: 435.26, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P $\bar{1}$ (no. 2), *a* = 10.911(2), *b* = 12.8146(13), *c* = 15.7738(14) Å, α = 75.790(13), β = 85.53(2), γ = 70.515(12)°, *V* = 2015.5(5) Å³, *Z* = 2, Absorptionskoeffizient μ(Mo–K_α): 0.947 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.434 g cm⁻³, Kristallgröße: 0.30 × 0.20 × 0.15 mm, Transmissionsfaktoren: 91.81–99.98%, Meßbereich: 1.73 < Θ < 23.92°, Gesamtelektronenzahl *F*(000): 944, Meßtemperatur: 293(2) K, gemessene Reflexe: 6315, unabhängige Reflexe: 6314, beobachtete Reflexe [*I* > 2.0σ*I*]: 5131, Strukturlösung mit SHELXS-96 [10] und Verfeinerung mit SHELXL-96 [11] (535 Parameter) liefert *R*₁ = 0.0322, *wR*₂ = 0.0825 [12].

Danksagung

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 347 ('Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle') und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- [1] W. Malisch, K. Hindahl, K. Grün, W. Adam, F. Prechtel, W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 509 (1996) 209.
- [2] (a) W. Malisch, R. Maisch, A. Meyer, D. Greissing, E. Gross, I.J. Colquhoun, W. McFarlane, *Phosphorus, Sulfur Silicon* 18 (1983) 299. (b) W. Malisch, K. Jörg, E. Gross, M. Schmeusser, A. Meyer, *Phosphorus Sulfur* 26 (1986) 25. (c) W. Angerer, W.S. Sheldrick, W. Malisch, *Chem. Ber.* 389 (1885) 1261. (d) W. Angerer, W. Malisch, A. Cowley, N.C. Norman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 1811. (e) R.C. Dobbie, P.R. Mason, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1974) 2439. (f) R.C. Dobbie, P.R. Mason, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 1124. (g) I.-P. Lorenz, P. Mürschel, W. Pohl, K. Polborn, *Chem. Ber.* 128 (1995) 413. (h) F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* 12 (1993) 98. (i) L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *New J. Chem.* 13 (1989) 303. (j) L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammeler, B. Neumann, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* 49 (1994) 1693. (k) L. Weber, A. Rühlcke, *J. Organomet. Chem.* 470 (1994) C1. (l) L. Weber, O. Kaminski, B. Quasdorff, A. Rühlcke, H.-G. Stammeler, B. Neumann, *Organometallics* 15 (1996) 123.
- [3] (a) W.F. McNamara, E.N. Duesler, R.T. Paine, *Organometallics* 5 (1986) 1747. (b) M.T. Ashby, J.H. Enemark, *Organometallics* 6 (1987) 1323. (c) L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Chem. Ber.* 128 (1995) 413.
- [4] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565.
- [5] Die kationischen Komplexsalze werden durch Umsetzung von [Cp(CO)₂Fe]BF₄ bzw. [Cp(OC)₂(MeCN)Ru]PF₆ mit den entsprechenden sekundären Phosphanen gewonnen {Schmp./δ(31P): **1a**: 126°C/75.1 ppm; **1b**: 177°C/31.13 ppm; **1c**: 112°C/55.5 ppm; **1d**: 113°C/35.3 ppm [s, P(*i*-Pr)₂], –145.0 ppm [sept, ¹J(PF) = 707.0 Hz, PF₆]}. Die Überführung von **1a–d** in die korrespondierenden Metallo-phosphane mittels *Kor-Bu* ist durch getrennte Reaktion belegt, Publikation in Vorbereitung.
- [6] (a) U. Segerer, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* 16 (1997) 2537. (b) M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger, R.C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, (1980).
- [7] (a) H. Werner, B. Heiser, C. Burschka, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3096. (b) H. Werner, O. Kolb, R. Feser, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 283.
- [8] (a) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim, (1964) 213. (b) L. Sutton (Hrsg.), *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Spec. Publ. 11, 18, The Chemical Society, London, (1965).
- [9] (a) K.H. Pannell, R.N. Kapoor, M. Wells, T. Giasolli, *Organometallics* 6 (1987) 663. (b) G.J. Baird, J.A. Bandy, S.G. Davies, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 1202. (c) I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, *Inorg. Chim. Acta* 142 (1988) 235.
- [10] G.M. Sheldrick, SHELXS-96, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1996.
- [11] G.M. Sheldrick, SHELXL-96, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1996.
- [12] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als 'supplementary publication no. CCDC-101509' beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos unter folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).