

Zur Reaktivität des sekundären Ferrio-phosphans $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}(t\text{-Bu})(\text{H})$ gegenüber Organoisocyanaten und Organoisothiocyanaten: Synthese der Phospha-ferracyclen

$\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}-\text{P}(t\text{-Bu})[\text{C}(\text{X})-\text{N}(\text{R})\text{H}]-\text{C}(\text{X})-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$,
 $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) durch [3 + 2]-Cycloaddition und Insertion.
Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, LXI¹

Wolfgang Malisch *, Katharina Thirase, Joachim Reising

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, 97074 Würzburg, Deutschland

Eingegangen am 12 Mai 1998

Abstract

The ferrio-(*tert*-butyl)phosphane $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}(t\text{-Bu})\text{H}$ (**4**), obtained by deprotonation of the complex salt $\{\text{Cp}(\text{OC})_2[\text{H}_2(t\text{-Bu})\text{P}]\text{Fe}\}\text{BF}_4$ (**3**) with Et_3N or $\text{KO}t\text{-Bu}$, reacts with two equivalents of the organoisothiocyanates RNCS [$\text{R} = \text{Me}$ (**5a**), Et , (**5b**)] or ethylisocyanate (**5c**) to the phosphametallacycles $\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}-\text{P}(t\text{-Bu})[\text{C}(\text{X})-\text{N}(\text{R})\text{H}]\text{C}(\text{X})-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})$ [$\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**6a**), Et (**6b**); $\text{X} = \text{O}$, $\text{R} = \text{Et}$ (**6c**)] as the result of a [3 + 2]-cycloaddition and insertion of the heteroallene into the P–H-bond. The formation of functionalized phosphametallacycles is proved by the X-ray analysis of **6a**. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Metallo-Phosphane; PH Function; Insertion; Cycloaddition; Phosphametallacycle

1. Einleitung

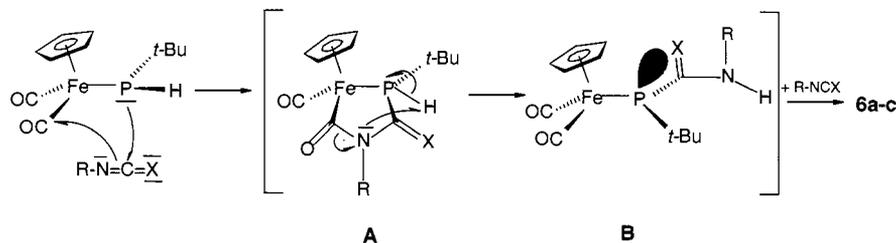
Bei unseren Untersuchungen zum metallassistierten Aufbau phosphororganischer Verbindungen nehmen die Ferrio-diorganophosphane $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) eine zentrale Stellung ein, da die hohe Reaktivität des Phosphido-Phosphors die Modifizierung der Phosphor-Einheit z.B. durch Oxidation oder Alkylierung unter mildesten Bedingungen ermöglicht [2]. Eine interessante Eigenschaft dieser Metallo-phosphane stellt ihr Verhalten gegenüber Alkenen, Alkinen und Isothiocyanaten dar. Mit diesen Komponenten reagieren sie in einer [3 + 2]-Cycloaddi-

tion als 1,3-Dipol unter Bildung von Phospha-metallacyclen des Typs $\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}-\text{PR}_2-\text{X}-\text{Y}-\text{C}(\text{O})$ ($\text{X}-\text{Y} = \text{C}-\text{C}, =\text{C}, \text{RNC} = \text{S}$) [3].

Nachdem die universelle Anwendbarkeit für eine Vielzahl von Kombinationen aus Metallo-diorganophosphanen und ungesättigten organischen Verbindungen belegt ist, verlagern wir nun den Schwerpunkt unserer Bemühungen zunehmend auf die Reaktionen der sekundären Metallo-phosphane $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{R})\text{H}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$), da die P–H-Einheit dieser Komplexe ein potentielles Reaktionszentrum zur weiteren Funktionalisierung des Phosphors und zum Aufbau chiraler P-Liganden bietet [4]. Kürzlich haben wir über das Reaktionsverhalten des Ferrio-phosphans $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{Mes})\text{H}$ [1] als Prototyp eines Aryl-substituierten sekundären Metallo-phosphans berichtet, für deren Existenz nur wenige Beispiele exis-

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

¹ Mitteilung LX: siehe Lit. [1].

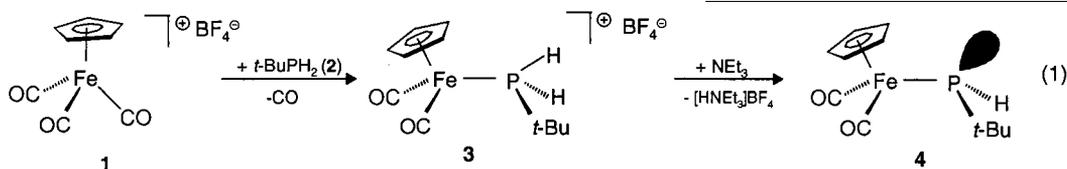


Schema 1.

tieren [5]. Es liefert mit Organoisothiocyanaten unter Insertion der C=N-Einheit in die P–H-Bindung Ferrio-phosphane des Typs $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{Mes})[\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}]$ als neuartige funktionelle Vertreter. An dieser Stelle berichten wir über die entsprechende Reaktion von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}(t\text{-Bu})\text{H}$, dem ersten Vertreter eines P-alkylierten sekundären Ferrio-phosphans.

2. Ergebnisse

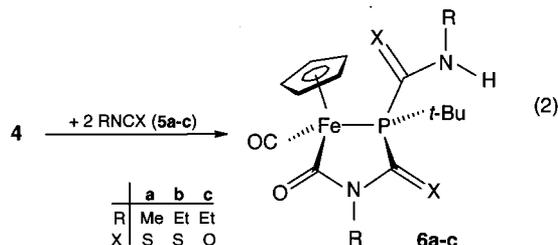
Als Ausgangsmaterial für das Ferrio-(tert-butyl)phosphan **4** dient der kationische tert-Butylphosphan-Eisenkomplex **3**, der aus dem Cyclopentadienyl-tricarbonyl-eisenkomplex **1** und tert-Butylphosphan **2** durch thermischen CO-Phosphan-Austausch in Acetonitril bei 70°C in Form eines hellgelben mikrokristallinen Pulvers darstellbar ist [Gl. (1)].



Die hohe Ausbeute von 91%, die Luftstabilität und die unbegrenzte Lagerfähigkeit machen **3** zu einer vom präparativen Standpunkt aus idealen Startverbindung.

Komplex **4** wird daraus durch Deprotonierung mit Triethylamin in Toluol in 91%-iger Ausbeute als oranges Öl erhalten. Aufgrund der nur geringen Haltbarkeit von einigen Stunden wird **4** für Umsetzungen jeweils frisch dargestellt und ohne weitere Aufarbeitung in Lösung direkt weiter umgesetzt. Spektroskopisch ist **4** durch seine ^{31}P -NMR-Resonanz bei -17.8 ppm und die Dublettresonanz des P–H-Protons bei 2.95 ppm [$^1J(\text{PH}) = 149.7$ Hz] identifizierbar.

Die Umsetzung von **4** mit den Organoisothiocyanaten **5a,b** im Molverhältnis 1:2 führt innerhalb 30 min unter ausschließlicher Beanspruchung der C=N-Doppelbindung zur Insertion in die P–H-Funktion und [3 + 2]-Cycloaddition an den [P–Fe–CO]–1,3-Dipol von **4**. Komplexe **6a,b** werden nach Aufarbeitung als gelbe Pulver in guten Ausbeuten (73%) isoliert [Gl. (2)].



Der Bildung der Insertions-/Additionsprodukte **6a,b** liegt unseres Erachtens im Primärschritt eine [3 + 2]-Cycloaddition unter regioselektiver P–C(X)- und N–C(O)-Bindungsknüpfung zum Fünfringsystem $\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}-\text{P}(\text{R})(\text{H})-\text{C}(\text{X})-\text{N}(\text{Et})-\text{CO}$ (**A**) zugrunde. Dieser Komplex stellt bei Ferrio-diorganophosphanen das Endprodukt der Umsetzung dar [2]. Anschließend erfolgt Übertragung des PH-Wasserstoffs auf den Stickstoff unter Ringöffnung zum Ferrio-(thiocarbamoyl)phosphan **B**, welches einer weiteren [3 + 2]-Cycloaddition zugänglich ist. (Schema 1).

Ein 1:1-Produkt entsprechend **A** oder **B**, das für das **4** entsprechende Mesityl-ferrio-phosphan [1] das stabile Endprodukt darstellt, ist auch bei einer äquimolaren Reaktionsführung nicht zu erhalten. Es resultiert ein Gemisch aus **6a** bzw. **6b** und nicht umgesetztem **4**. Bemerkenswert ist, daß die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{PHCy})$ mit PhNCS zur Insertion des Isothiocyanats über die N=C-Bindung in die Zr–P-Einheit führt ([5]a).

Die Konstitution von **6a,b** folgt aus den spektroskopischen Daten. Besondere Aussagekraft kommt hierbei dem IR-Spektrum zu, das anhand der Banden bei 1958 und 1660 cm^{-1} das gleichzeitige Vorliegen einer Carbonyl- und einer Acyleinheit belegt. Dieser Befund wird zusätzlich durch die entsprechenden Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei ca. 235 ppm [$^2J(\text{PFeC}) = 18$ Hz, $\text{Fe}(\text{CO})$] und ca. 221 ppm [$^2J(\text{PFeC}) = 24$ Hz, $\text{Fe}(\text{C}(\text{O}))$] abgesichert. Außerdem finden sich zwei Signale für die C(S)-Kohlenstoffe um

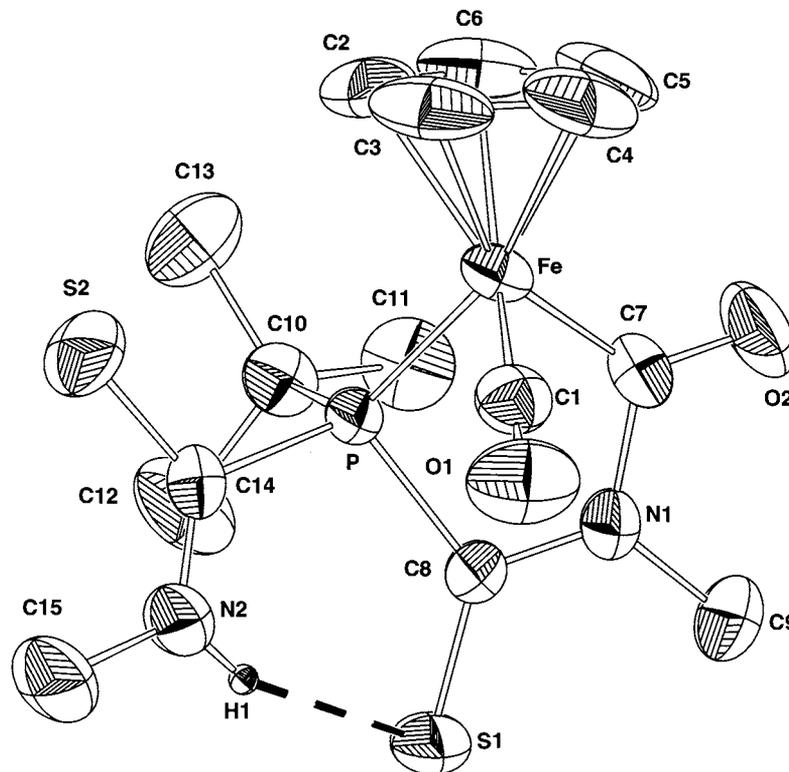


Abb. 1. ORTEP-Plot von $\text{Cp(OC)Fe-P}(t\text{-Bu})[\text{C(S)N(H)Me}]\text{-C(S)-N(Me)-C(O)}$ (**6a**). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: N2–C14 1.301(4), P–C8 1.864(3), N2–C15 1.473(4), N1–C8 1.333(3), N1–C9 1.467(4), Fe–P 2.1559(9), N1–C7 1.493(4), S1–C8 1.655(3), N2–H1 0.89(3), S2–C14 1.658(3), N2(H1)⋯S1 3.134; C8–N1–C7 118.9(2), N1–C7–Fe 116.71(19), C9–N1–C7 119.5(2), N1–C8–S1 123.6(2), H1–N2–C14 117(2), N1–C8–P 109.07(19), H1–N2–C15 120(2), S1–C8–P 127.25(16), N2–H1–S1 156.20, N2–C14–S2 124.6(2), N2–C14–P 120.4(2), S2–C14–P 115.03(16); Fe–P–C8–N1 –27.0(2), C8–N1–C7–Fe 19.4(3), H1–N2–C14–S2 177(2), C9–N1–C8–P –170.9(2), C7–N1–C8–P 8.0(3).

200 ppm mit stark unterschiedlicher $^1J(\text{PC})$ -Kopplung (6.1 und 10.1 bzw. 24.2 und 17.1 Hz). Die Bildung einer N–H-Funktion folgt aus der $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz bei ca. 11 ppm. Zur schnellen Identifizierung von **6a,b** eignet sich die $^{31}\text{P-NMR}$ -Resonanz um 122 ppm.

Den endgültigen Beleg für die Bildung eines 1:2-Kopplungsprodukts des Ferrio-phosphans **4** mit den Organoisothiocyanaten liefert die Röntgenstrukturanalyse von **6a** (Abb. 1).

Strukturbestimmendes Element von **6a** ist der fünfgliedrige Phospha-metallacyclus, der durch Fe–P–C8–N1–C7 gebildet wird. Dabei liegen die Atome des PCNC-Chelatliganden mit einem Torsionswinkel P–C8–N1–C7 von 8.0(3)° nahezu in einer Ebene, während das Zentralatom aus dieser Ebene herausgehoben ist [N1–C8–P–Fe = –27.0(2)°; C8–N1–C7–Fe = 19.4(3)°]. Der kleinste Winkel innerhalb des Phosphametallacyclus findet sich für C7–Fe–P [82.98(9)°] am Eisen. Für das ringintegrierte wie auch für das exocyclische Thioformamidsystem RNCS wird eine ausgeprägte Mesomerie beobachtet (Abb. 2), was sich in den Bindungslängen C8–S1 [1.655(3) Å] bzw. C14–S2 [1.658(3) Å] und C18–N1 [1.333(3) Å] bzw. C14–N2 [1.301(4) Å] äußert, deren Werte zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen [6].

Darüberhinaus zeigen die Dihedralwinkel C9–N1–C8–S1 [6.7(4)°] und C15–N2–C14–S2 [0.5(5)°] nahezu Planarität in den MeNCS-Einheiten an. Der Abstand zwischen Eisen und Acylkohlenstoff Fe–C7 liegt mit 1.926(3) Å im Gegensatz zum Abstand Eisen–Carbonylkohlenstoff [Fe–C1 1.736(3) Å] im Rahmen einer Fe–C-Einfachbindung ([3]a, [7]). Die sp^2 -Kohlenstoffatome C7, C8 und C14 weisen Winkelsummen von ca. 360° auf. Der Abstand des Phosphors zum Eisen [P–Fe 2.1559(9) Å], zur tert-Butylgruppe [P–C10 1.885(3) Å], zum exocyclischen [P–C14 1.858(3) Å] und zum ringintegrierten Thioamidliganden [P–C8 1.864(3) Å] entsprechen den Werten strukturverwandter Komplexe ([7]b). Bemerkenswert ist die Wasserstoffbrücken-

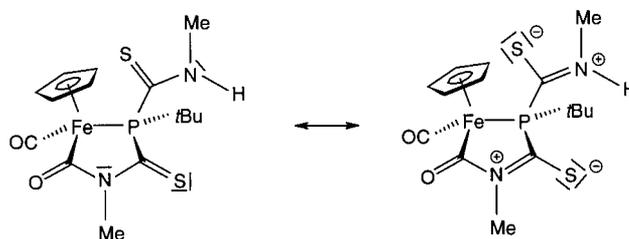


Abb. 2. Mesomerie der NCS-Einheiten von **6a**.

bindung, die zwischen dem exoständigen Stickstoff N2 und dem ringständigen Schwefel S1 [N2–H1…S2 (3.134 Å)] ausgebildet wird {vgl. μ -N₂H₂[Fe{HN[(CH₂)₂S(*o*-C₆H₄S)]₂}]₂: N–H…S 3.36 Å}[8].

Eine analoge Insertions-/Additionssequenz wird bei der Umsetzung von **4** mit Ethylisocyanat (**5c**) beobachtet. Auch hier ist bei entsprechender Wahl des Molverhältnisses kein 1:1-Kopplungsprodukt erhältlich, sondern man isoliert mit **6c** ausschließlich das PH-Insertions- und [3 + 2]-Cycloadditionsprodukt.

Die Reaktion ist innerhalb von 30 Min abgeschlossen und liefert **6c** als gelbes Pulver in 68% Ausbeute. Die Löslichkeit ist in unpolaren Lösungsmitteln gut, in polaren Lösungsmitteln dagegen nur mäßig.

Wichtig im Hinblick auf eine Ablösung der durch Kopplungsreaktion gemäß Gl. (2) bzw. (3) aufgebauten Phosphorkomponente ist die Überführung von **6a–c** in kationische Phosphan–Eisen–Komplexe, was mittels Protonierungs- oder Alkylierungsreagentien möglich sein sollte. Hierfür sprechen Experimente mit den aus Ferrio–diorganophosphanen und Ferrio–mesitylphosphan synthetisierten [3 + 2]-Cycloadditionsprodukten.

Mit dem *t*-Bu-substituierten Ferrio–phosphan **4** und dem Arylvertreter Cp(OC)₂Fe–P(Mes)H [1] stehen nun Prototypen für Alkyl- und Aryl-substituierte H-funktionelle Ferrio–phosphate zur Verfügung, deren Fähigkeit zur Kopplung vor allem mit Isothiocyanaten nachgewiesen ist. Zukünftige Arbeiten sollen diese Fähigkeit gegenüber weiteren Heteroallenen.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Angaben

Alle Arbeitsvorgänge wurden unter einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff in Schlenk-Technik durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. [Cp(OC)₃Fe]BF₄ [9], *t*-BuPH₂ [10] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Alle weiteren Reagentien wurden käuflich erworben.—IR: Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 283.—¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR: Bruker AMX 400.—Schmelzpunkte: Differentielle Thermo-Analyse (DTA), Du Pont 9000 Thermal Analysis System.—Die Elementaranalysen wurden im hiesigen Institut nach dem mikrochemischen Verfahren durchgeführt.

3.2. {[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-(*tert*-butyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (**3**)

Eine Lösung von 2.31 g (7.90 mmol) [Cp(OC)₃Fe]BF₄ (**1**) und 745 mg (8.25 mmol) *t*-BuPH₂ (**2**) in 20 ml Acetonitril wird 20 h bei 70°C gerührt, wobei ein

Farbumschlag von gelb nach orange eintritt. Anschließend wird im Vakuum bis auf 5 ml eingengt, **3** mit 20 ml Ether ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.—Ausb. 2.54 g (91%).—Hellgelbes Pulver.—Schmp. 177–179°C (Zers.).—¹H-NMR ([D₃]-Acetonitril, 400.1 MHz): δ = 5.78 (s, 5H, H₅C₅); 5.12 [d, ¹J(PH) = 384.0 Hz, 2H, H–P], 1.27 ppm [d, ³J(PCCH) = 21.3 Hz, 9H, (H₃C)₃C].—¹³C{¹H}-NMR ([D₃]-Acetonitril, 100.6 MHz): δ = 209.5 [d, ²J(PFeC) = 24.1 Hz, CO], 88.1 (s, C₅H₅), 31.7 [d, ¹J(PC) = 31.5 Hz, C(CH₃)₃], 29.4 ppm [d, ²J(PCC) = 3.7 Hz, (CH₃)₃C].—³¹P{¹H}-NMR ([D₃]-Acetonitril, 162.0 MHz): δ = 3.4 ppm (s).—IR (Acetonitril): ν (PH) = 2390 (w); ν (CO) = 2057 (vs), 2009 (vs) cm⁻¹.—C₁₁H₁₆BF₄FeO₂P (353.87): ber. C 37.33, H 4.56; gef. C 37.41, H 4.57.

3.3. [Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-(*tert*-butyl)phosphan (**4**)

Eine Suspension von 50 mg (0.14 mmol) {Cp(OC)₂[*t*-Bu(H)₂P]Fe}BF₄ (**3**) in 10 ml Toluol wird bei –78°C mit 18 mg (0.18 mmol) Et₃N versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur tritt ein Farbumschlag von gelb nach orange ein. Unlösliches wird sofort abfiltriert und die orange Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei **4** als öliger Rückstand verbleibt.—Ausb. 34 mg (91%).—Oranges Öl.—¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 400.1 MHz): δ = 4.13 (s, 5H, H₅C₅), 2.95 [d, ¹J(PH) = 149.7 Hz, 1H, H–P], 1.35 ppm [d, ³J(PCCH) = 10.4 Hz, 9H, (H₃C)₃C].—¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz): δ = 211.5 [d, ²J(PFeC) = 24.7 Hz, CO], 84.2 (s, C₅H₅), 42.1 [s, C(CH₃)₃], 32.4 ppm [d, ²J(PCC) = 20.0 Hz, (CH₃)₃C].—³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 162.0 MHz): δ = –17.8 ppm (s).—IR (Toluol): ν (PH) = 2346 (w); ν (CO) = 2000 (vs), 1952 (vs) cm⁻¹.—C₁₁H₁₅FeO₂P (266.06): ber. C 49.66, H 5.68; gef. C 51.04, H 5.97.

3.4. 1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-1-ferrio-2-(*tert*-butyl)-2-(*N*-methyl-thiocarbamoyl)-2-phosphor-3-thion-4-methyl-4-aza-cyclopentan-5-on (**6a**)

Eine Suspension von 260 mg (0.73 mmol) {Cp(OC)₂[*t*-Bu(H)₂P]Fe}BF₄ (**3**) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 87 mg (0.77 mmol) KO*t*-Bu versetzt. Nach 15 min wird Unlösliches abgetrennt, die orange Lösung des gebildeten Ferriophosphans **4** mit 102 mg (1.46 mmol) Methylisothiocyanat (**5a**) versetzt und das Reaktionsgemisch 90 min gerührt. Durch Zugabe von 5 ml Pentan wird **6a** ausgefällt, abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.—Ausb. 230 mg (76%).—Gelbes Pulver.—Schmp. 67°C (Zers.).—¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 400.1 MHz): δ = 10.98 (s, 1H, H–N),

4.92 (s, 5H, H₅C₅), 3.23 (s, 6H, H₃C–N), 1.36 ppm [d, ³J(PCCH) = 15.9 Hz, 9H, (H₃C)₃C].—¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 100.6 MHz, 198 K): δ = 235.0 [d, ²J(PFeC) = 18.2 Hz, CO], 221.0 [d, ²J(PFeC) = 24.1 Hz, CO], 207.5 [d, ¹J(PC) = 6.1 Hz, C = S], 201.6 [d, ¹J(PC) = 10.1 Hz, C = S], 88.2 (s, C₅H₅), 40.8 [d, ¹J(PC) = 16.2 Hz, C(CH₃)₃], 34.5 (s, CH₃–N), 34.0 (s, CH₃–N), 28.5 ppm [d, ²J(PCC) = 3.2 Hz, (CH₃)₃C].—³¹P{¹H}-NMR ([D₁]-Chloroform, 162.0 MHz): δ = 123.5 ppm (s).—IR (Chloroform): ν(CO) = 1959 (vs); ν(C=O) = 1665 (m) cm⁻¹.—C₁₅H₂₁FeN₂O₂PS₂ (412.29): ber. C 43.70, H 5.13, S 15.55; gef. C 42.70, H 5.05, N 5.97, S 13.85.

3.5. 1-Carbonyl-1-(η⁵-cyclopentadienyl)-1-ferra-2-(tert-butyl)-2-(N-ethyl-thiocarbamoyl)-2-phospha-3-thion-4-ethyl-4-aza-cyclopentan-5-on (**6b**)

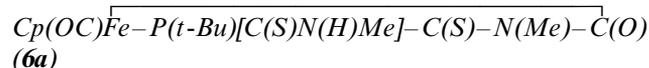
Analog **6a** aus 220 mg (0.58 mmol) {Cp(OC)₂[t-Bu(H)₂P]Fe}BF₄ (**3**), 70 mg (0.61 mmol) KOt-Bu und 90 mg (1.02 mmol) Ethylisothiocyanat (**5b**) in 10 ml Toluol.—Ausb. 155 mg (69%).—Gelbes Pulver.—Schmp. 88°C (Zers.).—¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 400.1 MHz): δ = 11.20 (s, 1H, H–N), 4.92 (s, 5H, H₅C₅), 3.78 [q, ³J(HCCH) = 6.9 Hz, 4H, H₂C–N], 1.39 [d, ³J(PCCH) = 16.0 Hz, 9H, (H₃C)₃C], 1.20 ppm [t, ³J(HCCH) = 6.9 Hz, 6H, H₃C].—¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 100.6 MHz, 193 K): δ = 237.0 [d, ²J(PFeC) = 17.5 Hz, CO], 225.0 [d, ²J(PFeC) = 23.8 Hz, CO], 204.6 [d, ¹J(PC) = 24.2 Hz, C = S], 198.3 [d, ¹J(PC) = 17.1 Hz, C = S], 86.2 (s, C₅H₅), 40.5 [d, ¹J(PC) = 36.1 Hz, C(CH₃)₃], 38.6 [d, ³J(PCNC) = 17.1 Hz, CH₂–N], 37.9 (s, CH₂–N), 27.4 [d, ²J(PCC) = 2.7 Hz, (CH₃)₃C], 15.5 (s, CH₃), 12.1 ppm (s, CH₃).—³¹P{¹H}-NMR ([D₁]-Chloroform, 162.0 MHz): δ = 121.3 ppm (s).—IR (Toluol): ν(CO) = 1958 (vs); ν(C=O) = 1658 (m) cm⁻¹.—C₁₇H₂₅FeN₂O₂PS₂ (440.35): ber. C 46.37, H 5.72, N 6.36, S 7.27; gef. C 45.90, H 5.67, N 6.03, S 7.97.

3.6. 1-Carbonyl-1-(η⁵-cyclopentadienyl)-1-ferra-2-(tert-butyl)-2-(N-ethyl-formamido)-2-phospha-4-ethyl-4-aza-cyclopentan-3,5-dion (**6c**)

Analog **6a** aus 220 mg (0.58 mmol) {Cp(OC)₂[t-Bu(H)₂P]Fe}BF₄ (**3**), 70 mg (0.61 mmol) KOt-Bu und 90 mg (1.02 mmol) Ethylisocyanat (**5c**) in 10 ml Toluol.—Ausb. 155 mg (68%).—Gelbes Pulver.—Schmp. 88°C (Zers.).—¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 400.1 MHz): δ = 10.76 (s, 1H, H–N), 4.54 [d, ³J(PFeCH) = 1.2 Hz, 5H, H₅C₅], 3.70–3.65 (m, 2H, H₂C–N), 3.19–3.14 (m, 2H, H₂C–N), 1.26 [d, ³J(PCCH) = 15.6 Hz, 9H, (H₃C)₃C], 1.09 [t, ³J(HCCH) = 7.2 Hz, 3H, H₃C], 0.95 [t, ³J(HCCH) = 7.2 Hz, 3H, H₃C].—¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 100.6 MHz, 213 K): δ = 219.7 [d, ²J(PFeC) = 24.7 Hz, CO], 213.2 [d, ²J(PFeC) = 25.2

Hz, CO], 181.5 [d, ¹J(PC) = 30.2 Hz, CO], 169.9 [d, ¹J(PC) = 44.3 Hz, CO], 84.3 (s, C₅H₅), 36.1 [d, ¹J(PC) = 22.7 Hz, C(CH₃)₃], 35.3 (s, CH₂–N), 34.7 (s, CH₂–N), 27.9 [d, ²J(PCC) = 3.5 Hz, (CH₃)₃C], 14.7 (s, CH₃), 14.2 ppm (s, CH₃).—³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 162.0 MHz): δ = 106.3 ppm (s).—IR (Toluol): ν(CO) = 1956 (vs); ν(C=O) = 1652 (m) cm⁻¹.—C₁₇H₂₅FeN₂O₄P (408.22): ber. C 50.02, H 6.17, N 6.86; gef. C 49.91, H 5.94, N 6.69.

3.7. Röntgenstrukturanalyse von



Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von **6a** in Chloroform erhalten. Summenformel: C₁₅H₂₁FeN₂O₂PS₂, Molekulargewicht: 412.28, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2₁/n (Nr. 1014), a = 8.103(2) Å, b = 24.9258(19) Å, c = 9.569(2) Å, α = γ = 90.00°, β = 105.95(2)°, V = 1858.3(7) Å³, Z = 4, Absorptionskoeffizient μ(Mo–K_α): 1.131 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.474 g cm⁻³, Kristallgröße: 0.30 × 0.30 × 0.15 mm, Transmissionsfaktoren: 90.99–100.00%, Meßbereich: 1.63° < Θ < 25.00°, Gesamtelektronenzahl F(000): 856, Meßtemperatur: 293(2) K, gemessene Reflexe: 3542, unabhängige Reflexe: 3304, beobachtete Reflexe [I > 2.0 σ I]: 2631, Strukturlösung mit SHELXS-96 [11] und Verfeinerung mit SHELXL-96 [12] (217 Parameter) liefert R₁ = 0.0345, wR₂ = 0.0854 [13].

Anerkennung

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

Bibliographie

- [1] W. Malisch, K. Thirase, J. Reising, Z. Naturforsch., angenommen.
- [2] (a) W. Malisch, R. Maisch, A. Meyer, D. Greissing, E. Gross, I.J. Colquhoun, W. McFarlane, Phosphorus, Sulfur and Silicon 18 (1983) 299. (b) W. Angerer, W.S. Sheldrick, W. Malisch, Chem. Ber. 118 (1985) 1261. (c) W. Angerer, W. Malisch, M. Cowley, N.C. Norman, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1985) 1811. (d) I.-P. Lorenz, P. Murschel, W. Pohl, K. Polborn, Chem. Ber. 128 (1995) 413. (e) L. Weber, M. Frebel, R. Boese, New J. Chem. 13 (1989) 303. (f) A. Bader, D.D. Pathak, S.B. Wild, A.C. Willis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1992) 1751. (g) A. Bader, Y.B. Kang, M. Pabel, D.D. Pathak, A.C. Willis, S.B. Wild, Organometallics 14 (1992) 1434.
- [3] (a) M.T. Ashby, J.H. Enemark, Organometallics 6 (1987) 1323. (b) M.T. Ashby, J.H. Enemark, D.L. Lichtenberger, Inorg. Chem. 27 (1988) 191. (c) W. Malisch, A. Spörl, K. Thirase, O. Fey, Z. Naturforsch., angenommen.

- [4] (a) K.M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Chem. Rev.* 94 (1994) 1375. (b) H.B. Kagan, M. Sasaki, in: S. Patai, Z. Rappaport (Eds.), *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, vol. 1, Wiley, New York, 1990. (c) A. Bader, D.D. Pathak, S.B. Wild, A.C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 1751. (d) A. Bader, Y.B. Kang, M. Pabel, D.D. Pathak, A.C. Willis, S.B. Wild, *Organometallics* 14 (1995) 1434. (e) G.T. Crisp, G. Salem, S.B. Wild, F.S. Stephens, *Organometallics* 8 (1989) 2360. (f) E. Hey, A.C. Willis, S.B. Wild, *Z. Naturforsch.* 44b (1989) 1041. (g) G. Salem, S.B. Wild, *J. Organomet. Chem.* 370 (1989) 33.
- [5] (a) U. Segerer, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* 16 (1989) 2537. (b) E. Hey-Hawkins, S. Kurz, *Z. Naturforsch.* 50b (1995) 239. (c) E. Hey-Hawkins, S. Kurz, J. Sieler G. Baum, *J. Organomet. Chem.* 486 (1995) 229. (d) B.D. Zwick, M.A. Dewey, D.A. Knight, W.E. Buhro, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *Organometallics* 11 (1992) 2673. (e) H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 467 (1981) 105.
- [6] (a) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim (1962) 213. (b) H. Werner, B. Heiser, C. Burschka, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3095.
- [7] (a) W.F. McNamara, E.N. Duesler, R.T. Paine, *Organometallics* 5 (1986) 1747. (b) G. Hafelinger, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2902.
- [8] D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1272.
- [9] (a) B.D. Danbek, R.J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* 7 (1973) 345. (b) W.E. Williams, F.J. Lalor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 1329. (c) R.J. Haines, A.L. du Preez, *J. Organomet. Chem.* 28 (1971) 405.
- [10] G. Becker, O. Munt, M. Rossler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 443 (1987) 92.
- [11] G.M. Sheldrick, SHELXS-96, Program for Structure Solution, Universität Göttingen, 1996.
- [12] G.M. Sheldrick, SHELXL-96, Program for Structure Refinement, Universität Göttingen, 1996.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als 'supplementary publication no. CCDC-101510' 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).