Übergangsmetall-substituierte Acylphosphane und Phosphaalkene, XXXIV [1] Methylendiyl(thioxo)- und Methylendiyl(selenoxo)- λ^{5} , σ^{3} -phosphorane als μ -Liganden in [(η^{5} -C₅H₅)₂Fe₂(CO)₃]-Komplexen. Synthese und Struktur von (η^{5} -C₅H₅)(CO)Fe(μ -CO)[μ -C(PH*t*Bu)(SMe)]Fe(η^{5} -C₅H₅)

Transition Metal Substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes, XXXIV [1] Methylenediyl(thioxo)- and Methylenediyl(selenoxo)- λ^5 , σ^3 -phosphoranes as μ -Ligands in [(η^5 -C₅H₅)₂Fe₂(CO)₃] Complexes. Synthesis and Structure of (η^5 -C₅H₅)(CO)Fe(μ -CO)[μ -C(PHtBu)(SMe)]Fe(η^5 -C₅H₅)

Lothar Weber*, Iris Schumann, Matthias H. Scheffer, Hans-Georg Stammler, Beate Neumann

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstr. 25, D-33615 Bielefeld

Herrn Prof. Dr. G. Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. 52b, 655-662 (1997); eingegangen am 14. März 1997

Isophosphaalkyne Complexes, Oxidation, X-Ray

The isophosphaalkyne complex $(\eta^{5}-C_{5}H_{5})_{2}(CO)_{2}Fe_{2}(\mu-CO)(\mu-C=PMes)$ (**2a**) was converted into the methylenediyl(thioxo)- and methylenediyl(selenoxo)- λ^{5},σ^{3} -phosphorane complexes $(\eta^{5}-C_{5}H_{5})_{2}(CO)_{2}Fe_{2}(\mu-CO)(\mu-C=P(E)Mes)$ (**5a**: E = S; **5b** E = Se) by oxidation with sulfur or selenium. Reaction of the μ -carbyne complex $[(\eta^{5}-C_{5}H_{5})_{2}(CO)_{2}Fe_{2}(\mu-CO)(\mu-CSMe)]^{+}SO_{3}CF_{3}$ (**1**) with *t*BuP(H)SiMe_{3} in the presence of DBU afforded the μ -phosphinocarbyne complex $(\eta^{5}-C_{5}H_{5})_{2}(CO)_{2}Fe_{2}[\mu-CP(H)tBu][\mu-SMe]$ (**12**). μ -Carbene complex $(\eta^{5}-C_{5}H_{5})(CO)Fe(\mu-CO)\{\mu-C(PHtBu)(SMe)\}Fe(\eta^{5}-C_{5}H_{5})$ (**11**) was isolated as an initial product of this conversion and fully characterized by single crystal X-ray analysis.

Einleitung

Theoretische Rechnungen [2] wie auch eine Serie fehlgeschlagener Syntheseversuche [3] unterstreichen die große Instabilität von Isophosphaalkinen $RP \equiv C$ im Vergleich zu den mittlerweile gut untersuchten Phosphaalkinen $RC \equiv P$ [4].

Kürzlich berichteten Angelici *et al.* über Synthese und Strukturbestimmung eines ersten zweikernigen Platinkomplexes I mit einem halbverbrückenden Isophosphaalkin-Liganden (Gl. (1)) [5].



Wir konnten später zeigen, daß in der baseninduzierten Kondensation des μ -Carbindieisenkomplexes 1 mit Aryl(silyl)phosphanen ein alternativer und komplementärer Syntheseweg zu Isophosphaalkin-Komplexen vom Typ 2 existiert (Gl. (2)) [6].



In ersten orientierenden Versuchen zur chemischen Reaktivität von **2** konnten durch Umsetzung mit [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)₅ bzw. Fe₂(CO)₉ η^{1} -Komplexe vom Typ **3** gewonnen werden. Demgegenüber entsteht bei der Behandlung von **2a** mit (Ph₃P)₂Pt(η^{2} -C₂H₄) Komplex **4** [7].

0932-0776/97/0500-0655 \$06.00 © 1997 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

D

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. L. Weber.



Wir wollten nun prüfen, wie sich Komplex **2a** gegenüber elementarem Schwefel und Selen verhält, deren isolierte Atome isolobal zu den 16VE-Fragmenten $[M(CO)_n]$ (M = Fe, n = 4; Cr, n = 5) sind.

Ergebnisse

Die Umsetzung des μ -Isophosphaalkin-Komplexes **2a** mit einer äquivalenten Menge an Schwefel bzw. überschüssigem grauen Selen in Benzol bei 20 °C liefert orangebraune Lösungen, in denen ³¹P-NMR-spektroskopisch nach 6 bzw. 12 h die vollständige Oxidation zum Methylen(thioxo)- λ^5, σ^3 -phosphoran **5a** ($\delta = 159,4$) bzw. Methylendiyl(selenoxo)- λ^5, σ^3 -phosphoran **5b** ($\delta = 128,0$) angezeigt wird (Gl. (3)).



Verbindung **5a** erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung und Kristallisation aus einem Dichlormethan/Schwefelkohlenstoff-Gemisch als braunen mikrokristallinen Feststoff. Das Selenderivat **5b** wird nach dem Filtrieren einer Toluollösung über Na_2SO_4 und Lagern des Filtrats bei -30 °C als orangebrauner mikrokristalliner Feststoff isoliert. Beide Produkte sind in gesättigten Kohlenwasserstoffen und Diethylether unlöslich, lösen sich mäßig in Aromaten und werden von halogenierten Kohlenwasserstoffen selbst bei tiefen Temperaturen rasch zersetzt. In fester Phase lassen sich **5a** und **5b** bei 4 °C unter Inertgasatmosphäre unbegrenzt lagern.

Komplex **2a** reagiert mit elementarem Tellur auch nach vielfältiger Variation von Lösungsmittel, Stöchiometrie und Temperatur nicht.

Auch Umsetzungen von **2a** mit Diazomethan oder dem Schwefelylid $Me_2S(O)=CH_2$, die als Quellen des zum Schwefel isolobalen Methylenbausteins dienen, verliefen ergebnislos. Während bei 20 °C das Edukt unverändert vorliegt, tritt bei Temperaturerhöhung uncharakteristische Zersetzung ein (³¹P NMR-Kontrolle).

Die ³¹P NMR-Resonanzen von **5a** und **5b** sind gegenüber jener im Ausgangsprodukt ($\delta = 255,5$) [6] stark zu hohem Feld verschoben. Ähnliche Phänomene werden auch bei der Schwefelung des Phosphaalkens (Me₃Si)₂N~P=C(H)SiMe₃ (**6**) ($\delta =$ 308,7) [8] zur Verbindung (Me₃Si)₂N~P(S)= C(H)SiMe₃ (**7a**) ($\delta = 185,0$) [9] oder bei der Selenierung zu (Me₃Si)₂N~P(Se)=C(H)SiMe₃ (**7b**) ($\delta = 172.0$) [9] beobachtet. Für Komplex **5b** wird eine ¹J_{PSe}-Kopplungskonstante von 778 Hz gemessen, die gut mit den entsprechenden Werten in 2,6-Me₂C₆H₃P(Se)=CPh₂ (¹J_{PSe} = 890 Hz) [10] und (η^{5} -C₅Me₅)(CO)₂FeP(Se)=PMes^{*} (¹J_{PSe} = 753 Hz) [11] korreliert.

Die ¹³C NMR-Spektren der Komplexe 5a und **5b** zeigen Multipletts bei $\delta = 297,1$ bzw. 305,2, die wir den ¹³C-Kernen der C=P-Bindung zuordnen. Im Vergleich zur entsprechenden Resonanz in 2a $(\delta = 345.8)$ führt die Oxidation des Phosphorzentrums zu kräftigen Hochfeldverschiebungen [$\Delta \delta$ = 48,7 (5a) bzw. 40,6 (5b)]. Vergleichbares wurde bei der Oxidation von 6 ($\delta^{13}C=P = 147,9$) zu 7a $(\delta^{13}C = 97.6)$ und **7b** $(\delta^{13}C = 110.7)$ beobachtet [9]. Das Kohlenstoffatom der verbrückenden Carbonylliganden in 5a und 5b gibt zu Singuletts bei $\delta = 264,1$ und 263,6 Anlaß, die gegenüber 2a $[\delta(\mu$ -CO) = 269,7] um *ca*. 6 ppm zu höherem Feld verschoben sind. Demgegenüber fällt die Hochfeldverschiebung der terminalen Carbonylgruppen beim Übergang von **2a** ($\delta = 210,7$ s, 210,9 s) nach **5a** ($\delta = 209.9$) bzw. **5b** ($\delta = 209.1$ s, 209.4 s) gering aus. Diese Daten lassen den Schluß zu, daß die neuartigen μ -Methylendiyl-chalcogeno- λ^5 , σ^3 -phosphoran-Liganden schwächere Donatoren und bessere Akzeptoren sind als der μ -Isophosphaalkin-Ligand in **2a**.

Ein vergleichbares Bild wird aus den IR-Spektren von **2a**, **5a** und **5b** im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen gewonnen. Die intensiven ν (CO)-Banden für die terminalen Carbonylliganden in **2a** ($\nu = 1978, 1949 \text{ cm}^{-1}$) sind in **5a** und **5b** um 20 ± 1 bzw. 13 ± 1 cm⁻¹ zu kürzeren Wellen verschoben. Die Valenzschwingung der verbrükkenden Carbonylgruppe erfährt bei der Oxidation von **2a** (ν (CO) = 1792 cm⁻¹) ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung von $\Delta \nu = 22 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

In den Massenspektren von **5a** und **5b** wird jeweils das Molekülion als Peak mit dem höchsten m/z-Wert (520 bzw. 568) beobachtet.

Die durch Schwefelung oder Selenierung gewonnen Methylendiylchalcogeno- λ^5 , σ^3 -Liganden sind ebenso wie das Isophosphaalkin MesP=C im freien Zustand unbekannt und den Ylen(phosphoranyliden)- und Imido(phosphoranyliden)carbenoiden **8a** [12] und **8b** [13] an die Seite zu stellen.



Das **8b** zugrunde liegende Carben konnte als stabiles Triphenylphosphanaddukt **9** abgefangen werden [13].

Im folgenden sollte geprüft werden, ob auch am Phosphoratom alkylierte Isophosphaalkin-Komplexe in Anlehnung an Gl. (2) zugänglich sind. Dazu haben wir zunächst Komplex 1 mit äquimolaren Mengen an tBuP(H)SiMe3 in Acetonitril in Gegenwart von DBU umgesetzt und die Reaktion mittels ³¹P NMR-Spektroskopie verfolgt. Es zeigte sich, daß 1 und das Phosphan vor der Zugabe der Stickstoffbase unverändert nebeneinander vorliegen. Nach Zugabe von DBU ist das Signal von $tBuP(H)SiMe_3$ bei $\delta = -85,5$ nahezu verschwunden und wird durch ein Singulett bei $\delta = 20.6$ ersetzt. Im ¹H-gekoppelten Spektrum spaltet dies zu einem Dublett von Multipletts mit ${}^{1}J_{PH} = 383,1$ Hz auf. Wir ordnen dieses Signal Komplex 10 zu. Nach 14 h Rühren bei 20 °C zeigt das ³¹P{¹H}

NMR-Spektrum neben dem Signal bei $\delta = 20,6$ zusätzlich Singuletts bei $\delta = -7,9$ und -17,4. Nach zweitägigem Rühren erkennt man nur noch das Signal des Endproduktes **12** bei $\delta = -7,9$. Bei 40 °C ist die Reaktion schon nach 4 h beendet (Gl. (4)).



Komplex 12 wird als rotbraunes Pulver in 26% Ausbeute isoliert. Die analog durchgeführten Reaktionen von 1 mit *i*PrPH₂ oder (Me₃Si)₃CP(H)-SiMe₃ führten zu keinen definierten Produkten. Konstitution und Konfiguration von 12 wurden aus Elementaranalyse und Spektren abgeleitet.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt im ν (CO)-Bereich nur eine starke breite Bande bei $\nu = 1935 \text{ cm}^{-1}$ für die terminalen Carbonvlliganden und eine scharfe schwache Absorption bei v =2279 cm⁻¹ für die PH-Valenzschwingung. Auffällig ist das Fehlen von Banden, die von CO-Brücken herrühren. Ein Singulett im ¹H NMR-Spektrum von 12 bei $\delta = 4,12$ für die Protonen beider Cp-Ringe deutet auf eine symmetrische Struktur des Moleküls hin. Die Protonen der S-Methylgruppe werden bei $\delta = 2.51$ als Singulett beobachtet, während die PH-Funktion zu einem Dublett bei δ = 3,61 (${}^{1}J_{PH} = 265,5 \text{ Hz}$) Anlaß gibt. Interessant ist im ¹³C{¹H} NMR-Spektrum ein Dublett bei δ = 420,0 (${}^{1}J_{PH} = 83$ Hz), das wir dem verbrückenden Kohlenstoffatom eines µ-Phosphinocarbin-Liganden zuordnen. Die entsprechenden ¹³C-Kerne werden in den kationischen Alkylthiocarbin-Komplexen **13a** und **13b** bei $\delta = 407.9$ bzw. 403.1 beobachtet [14].

Im Einklang mit einer symmetrischen Molekülstruktur wird ein Singulett bei $\delta = 82,9$ und ein Dublett bei 220,6 (${}^{3}J_{PC} = 20$ Hz) den Cyclopentadienyl- bzw. den CO-Liganden zugeordnet. Im protonengekoppelten ${}^{31}P$ NMR-Spektrum (C₆D₆)



von **12** wird ein Dublett eines Dezetts bei $\delta = -6.0$ (${}^{1}J_{PH} = 265$ Hz, ${}^{3}J_{PH} = 14$ Hz) registriert. Aufgrund dieser Befunde schlagen wir für **12** die Struktur eines zweikernigen Eisenkomplexes mit jeweils zwei *cis*-ständigen terminalen CO- und Cp-Liganden vor. Die Metallatome werden von einem *t*-Butylphosphinocarbin- und einem Methylthiolato-Liganden verbrückt. Bricht man das Experiment bei Raumtemperatur nach 2 h ab, so läßt sich Verbindung **11** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in Form schwarzer Kristalle isolieren (Gl. (4)).

Das zu **12** isomere Primärprodukt **11** zeigt im IR-Spektrum (KBr) intensive CO-Banden bei $\nu =$ 1941 und 1754 cm⁻¹, die einer terminalen und einer verbrückenden Carbonylgruppe zuzuordnen sind. Die PH-Valenzschwingung wird bei $\nu = 2261$ cm⁻¹ als schwache scharfe Bande registriert. Das ¹H NMR-Spektrum zeigt zwei diskrete Singuletts bei $\delta = 4,19$ und 4,51 für die jeweils 5 Protonen zweier chemisch und magnetisch verschiedener Cp-Liganden. Das Singulett für die S-CH₃-Gruppe tritt bei erstaunlich hohem Feld ($\delta = 0,75$) auf. Busetto *et al.* beobachteten bei der photochemischen Decarbonylierung von **14** zu **15** (Gl. (5)) ebenfalls eine Hochfeldverschiebung der S-Methylprotonen von $\delta = 2,78$ nach 1,80 [16].



Ein Dublett bei $\delta = 5,32$ (${}^{1}J_{PH} = 192,3$ Hz) rührt von der PH-Funktion her. Dieser Wert fügt sich gut in die entsprechenden NMR-Parameter der μ -Phosphinocarbenkomplexe Cp₂(CO)₂Fe₂(μ -CO)-[μ -C(CN)PCyH] (CDCl₃: $\delta = 4,87$, ${}^{1}J_{PH} = 198,0$ Hz) und Cp₂(CO)₂Fe₂(μ -CO)[μ -C(CN)PPhH] (CDCl₃: $\delta = 6,02$, ${}^{1}J_{PH} = 204$ Hz) ein [17]. Das ${}^{13}C{}^{1}H$ NMR-Spektrum von **11** zeigt für die Ringkohlenstoffatome der beiden verschiedenen CpLiganden Singuletts bei $\delta = 83,6$ und 85,7. Ein Singulett bei $\delta = 218,1$ ist dem terminalen CO-Liganden zuzuordnen, während die Resonanz für die CO-Brücke bei $\delta = 268,8$ lokalisiert werden konnte. Ein Dublett bei $\delta = 163,2$ (${}^{1}J_{PC} = 108,0$ Hz) für das verbrückende C-Atom des μ,η^{2} -Phosphino(thiolato)carben-Liganden ist gut mit der entsprechenden Resonanz in [Cp₂(CO)₂Fe₂(μ -CO){ μ -CH(PPh₂)}] ($\delta = 159,3$ d, $J_{PC} = 60$ Hz) vergleichbar [18].

Molekülstruktur von 11

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von 11 (Einkristalle aus Toluol/Pentan bei -30 °C, Abb. 1 Tab. I) läßt einen "butterfly"-Komplex mit Cp₂Fe₂-Rückgrat und cis-ständigen Cp-Ringen erkennen. Der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen aus den Atomen Fe(1), Fe(2), C(6) und Fe(1), Fe(2), C(7) beträgt dabei 146,4°. Die Fe-Fe-Bindung von 2,502(1) Å ist vergleichbar mit jener im Kation $[(\eta^5 - C_5 H_5)_2 Fe_2(CO)_3(CSEt)]^+ [2.510(2) Å]$ [19] und liegt zwischen den Fe-Fe-Abständen in $cis-[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Fe]_2$ [2,531(2) Å] [20] und cis- $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(CS)]_2$ [2,482(1) Å] [21]. Der interessanteste Teil des Moleküls ist der tButylphosphino(methylthiolato)carben-Ligand, der die beiden Fe-Zentren über das verzerrt tetraedrische Kohlenstoffatom C(7) unsymmetrisch verbrückt. Der Ligand ist mit Fe(1) zusätzlich über eine Fe-S-Bindung von 2,231(1) Å verknüpft. Dieser Wert

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 11.

Fe(1)-C(6) 1,849(3) Fe(1)-	C(7) 1,910(3) Fe(2) 2,5015(7)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{cccccc} C(6)-Fe(1)-C(7) & 97,46(13) & C(6)-F\\ C(7)-Fe(1)-S(1) & 50,81(8) & C(6)-F\\ C(7)-Fe(1)-Fe(2) & 51,06(8) & S(1)-Fd\\ C(8)-Fe(2)-C(7) & 92,62(12) & C(8)-F\\ C(7)-Fe(2)-C(6) & 90,41(12) & C(7)-F\\ C(8)-Fe(2)-Fe(1) & 108,89(10) & C(6)-F\\ C(7)-S(1)-C(14) & 110,65(13) & C(7)-S\\ C(14)-S(1)-Fe(1) & 108,78(11) & C(7)-P\\ C(7)-P(1)-H(19) & 99(2) & C(15)-O(1)-C(6)-Fe(1) & 146,0(3) & O(1)-C\\ Fe(1)-C(6)-Fe(2) & 80,75(11) & S(1)-C\\ S(1)-C(7)-Fe(1) & 73,85(10) & P(1)-C\\ S(1)-C(7)-Fe(2) & 107,61(13) & P(1)-C\\ S(1)-C(7)-Fe(2) & 107,61(13) & P(1)-C\\ \end{array}$	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$



Abb. 1. Molekülstruktur von 11 im Kristall.

ist gut mit den Fe-S-Abständen, die im Cluster Fe- $_{3}(CO)_{9}(\mu$ -Cl)(μ_{3} -S-tBu) zu 2,127(4) und 2,226(4) Å bestimmt wurden, vergleichbar [22]. Durch diesen zusätzlichen Kontakt bedingt ist die Bindung Fe(1)-C(7) [1,910(3) Å] deutlich kürzer als der Abstand Fe(2)-C(7) [1,975(3) Å]. Im Komplex 14, der den μ [C(CN)(SMe)]-Ligand ohne zusätzliche Fe-S-Wechselwirkung besitzt, sind dagegen die Bindungen zwischen dem verbrückenden Carbenkohlenstoffatom und den beiden Fe-Zentren ausgeglichen [1,989(2) und 1,999(2) Å] [16].

Gut vergleichbar sind demgegenüber die C-S-Einfachbindungen, die in 11 1,800(3) [C(7)-S(1)] bzw. 1,809(3) [C(14)-S(1)] Å und in **14** 1,807(2) bzw. 1,805(2) Å [16] betragen. Das Schwefelatom ist pyramidal konfiguriert, wie aus der Winkelsumme von 274,77° hervorgeht. Die Ebenen durch die Atome C(7), S(1), Fe(1) und Fe(1), Fe(2), C(7) schließen dabei einer Interplanarwinkel von 111,7° ein, während die erste der beiden Ebenen nahezu orthogonal auf der Ebene durch die Atome Fe(1), Fe(2) und C(6) steht. Das chirale Kohlenstoffatom C(7) ist zusätzlich über eine C-P-Einfachbindung von 1,807(3) Å mit der tButylphosphino-Gruppe verbunden. Der Standardwert für eine P-C-Einfachbindung wird mit 1,85 Å angegeben [23]. Das pyramidal konfigurierte Phosphoratom (Winkelsumme 299°) trägt neben der *t*Butylgruppe [P(1)-C(15) = 1,885(3) Å] noch ein Wasserstoffatom [P(1)-H(19) = 1,19(3) Å].

Es ist interessant, daß sich die Phosphinogruppe auf der konvexen Seite des "butterfly"-Gerüstes befindet und zu den Cp-Ringen cis-orientiert ist. Dies ist mit einem stereochemisch einheitlichen exo-Angriff des Phosphid-Ions auf den µ-Carbinliganden von 1 vereinbar. Wegen des unterschiedlichen Substitutionsmusters an beiden Fe-Atomen [Fe(2) trägt im Gegensatz zu Fe(1) einen terminalen Carbonylliganden] sind die Abstände Fe(1)-C(6) [1,849(3) Å] und Fe(2)-C(6) [2,008(3) Å] zur verbrückenden Carbonylgruppe deutlich verschieden. In 14 werden für die Fe-C-Abstände zur CO Brücke Werte von 1,934(2) und 1,917(2) Å gemessen. Im Hinblick auf den halbverbrückenden Charakter der Carbonylgruppe C(6)-O(1) ist es leicht vorstellbar, daß nach dem Bruch der Bindung C(7)-S(1) der Schwefel das Eisenatom Fe(2) angreift und dabei den Brückenliganden von Fe(2) völlig zum Eisenatom Fe(1) verdrängt.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen und Spektrenaufnahmen wurden unter N₂-Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei, frisch destilliert und N₂-gesättigt. Die Verbindungen $[(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2Fe_2(\mu-CO)(\mu-CSMe)]^+SO_3CF_3-$ [14], $[(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2Fe_2(\mu-CO)(\mu-C=PMes)]$ **2a** [6] und *t*Bu(Me₃Si)PH [15] wurden nach Literaturangaben hergestellt. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) wurde gekauft. Sämtliche NMR- Spektren wurden bei 300 K mit Bruker Geräten (AM 300 und AC 100) [Standards: intern Me₄Si (¹H, ¹³C-NMR), extern 85% H₃PO₄ (³¹P-NMR)] registriert. IR: modifiziertes Gitterspektrometer PE 580 der Fa. Perkin Elmer. Massenspektrometer: Finnigan MAT 311A (EI, 70 eV).

$(\eta^{5}-C_{5}H_{5})_{2}(CO)_{2}Fe_{2}(\mu-CO)(\mu-C=P(S)Mes)$ (5a)

Zu einer Lösung von 0,12 g (0,24 mmol) 2a in 5 ml Benzol gibt man bei 20 °C eine Lösung von 0,007 g (0,24 mmol berechnet auf S) Schwefel in 1 ml Benzol und rührt 6 h. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml CS₂ aufgenommen und die Lösung über eine 10 cm dicke Schicht von silanisiertem Kieselgel filtriert. Es wird zur Trockene eingeengt, der braune Rückstand in 5 ml eines CH₂Cl₂/CS₂-Gemisches gelöst und die Lösung im N2-Strom vorsichtig bis zur ersten Trübung konzentriert. Kristallisieren über Nacht bei -30 °C liefert 0,08 g mikrokristallines braunes 5a · CS₂ (56% Ausbeute). – IR (KBr): 2000 vs $[\nu(CO)]$, 1961 s $[\nu(CO)]$, 1813 s $[\nu(CO)]$ cm⁻¹. – IR (CH₂Cl₂): ν (CO) = 2007 vs, 1973 s, 1809 s cm⁻¹. – ¹H-NMR $(CD_2Cl_2): \delta = 2,37$ (s, 3H, p-CH₃), 2,60 (s, 3H, o-CH₃), 2,94 (s, 3H, o-CH₃), 4,53 (s, 5H, C₅H₅), 5,20 (s, 5H, C₅H₅), 7,07 (s, 1H, *m*-Aryl-H), 7,10 (s, 1H, *m*-Aryl-H). – ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (CD₂Cl₂): δ = 21,5 $(d, {}^{5}J_{PC} = 5,0 \text{ Hz}, p\text{-}CH_3), 23,0 \text{ (s, br, } o\text{-}CH_3), 88,3$ (s, C₅H₅), 89,8 (s, C₅H₅), 129,1 (s, *m*-Aryl-C), 129,3 (s, m-Aryl-C), 131,4 (s, p-Aryl-C), 140,4 (s, br, o-Aryl-C), 140,6 (s, br, o-Aryl-C), 141,3 (s, i-Aryl-C), 209,9 (m, CO), 264,1 (s, μ-CO), 297,1 (m, C= P). $-{}^{31}P{}^{1}H$ -NMR (C₆H₆): $\delta = 159,4(s)$. MS/FD: $m/z = 520 (M^+).$

Aufgrund der Thermolabilität der Verbindung konnte kein solvatfreies Produkt erhalten werden. Die Analyse wurde für $5a \cdot CS_2$ berechnet.

Analyse: C₂₄H₂₁Fe₂O₃PS₃ (596,29) Ber. C 48,34 H 3,55%, Gef. C 48,79 H 4,02%.

$(\eta^{5}-C_{5}H_{5})_{2}(CO)_{2}Fe_{2}(\mu-CO)(\mu-C=P(Se)Mes)$ (5b)

Die Lösung von 0,12 g (0,24 mmol) **2a** in 4 ml Benzol wird bei 20 °C mit 0,05 g (0,63 mmol) grauem Selenpulver versetzt und 12 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen. Es wird über Na₂SO₄ filtriert und das Filtrat auf 4 ml konzentriert. Kristallisation über Nacht bei -30 °C führt zu 0,07 g (51%) mikrokristallinem, orangebraunem **5b**. – IR (KBr): $\nu =$ 2002 vs [ν (CO)], 1963 s [ν (CO)], 1815 s [ν (CO)]

cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 2,37$ (s, 3H, p-CH₃), 2,58 (d, ${}^{4}J_{PH}$ = 2,1 Hz, 3H, o-CH₃), 2,94 (d, ${}^{4}J_{\rm PH} = 1,3$ Hz, 3H, o-CH₃), 4,55 (s, 5H, C₅H₅), 5,22 (s, 5H, C₅H₅), 7,05 (d, ${}^{4}J_{PH} = 5,0$ Hz, 1H, *m*-Aryl-H), 7,09 (s, 1H, *m*-Aryl-H). $-{}^{13}C{}^{1}H$ -NMR $(CD_2Cl_2): \delta = 21,5 \text{ (d, } {}^{5}J_{PC} = 7 \text{ Hz}, p\text{-}CH_3), 22,8$ $(d, {}^{3}J_{PC} = 9 Hz, o-CH_{3}), 23,5 (d, {}^{3}J_{PC} = 7 Hz, o-$ CH₃), 88,3 (s, C₅H₅), 90,1 (s, C₅H₅), 129,1 (s, m-Aryl-C), 129,2 (s, *m*-Aryl-C), 138,3 (d, ${}^{4}J_{PC} = 7$ Hz, p-Aryl-C), 140,4 (s, o-Aryl-C), 140,5 (s, o-Aryl-C), 141,3 (d, ${}^{1}J_{PC} = 3$ Hz, *i*-Aryl-C), 209,1 (d, ${}^{3}J_{PC} =$ 11 Hz, CO), 209,4 (d, ${}^{3}J_{PC} = 9$ Hz, CO), 263,6 (s, μ -CO), 305,2 (m, C=P). – ${}^{31}P{}^{1}H{}$ -NMR (C₆H₆): $\delta = 128,0 \text{ s.} - {}^{31}P{}^{1}H{}-NMR (CD_2Cl_2): \delta = 124,0$ (s, ${}^{1}J_{PSe} = 778$ Hz), - MS/EI (70 eV): m/z = 568(M⁺), 553 (M⁺-CH₃), 488 (M⁺-Se), 460 (M⁺-Se,-CO), 432 (M⁺-Se,-2CO), 404 (M⁺-Se,3CO), 338 $(M^+-Se, -CO, -C_5H_6), 282 (M^+-Se, -3CO, -C_5H_6, -Fe),$ 186 (Fe(C_5H_5)₂+), 121 (Fe(C_5H_5)⁺).

Analyse: C₂₃H₂₁Fe₂O₃PSe (567,04) Ber. C 48,72 H 3,73%, Gef. C 48,59 H 3,88%.

$(\eta^{5}-C_{5}H_{5})_{2}(CO)_{2}Fe[\mu-C-P(H)tBu](\mu-SCH_{3})$ (12)

Zur Lösung von 0,22 g (0,41 mmol) **2a** in 20 ml Acetonitril wird bei 0 °C eine Lösung von 0,06 g (0,41 mmol) tBuP(H)SiMe₃ in 5 ml Acetonitril getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man 10 min rühren und versetzt dann mit 0,09 g (0,59 mmol) DBU, wobei sich die Lösung augenblicklich von tiefrot nach braun verfärbt. Es wird auf 40 °C erwärmt und 4 h gerührt. Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt. Sodann wird der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und auf silanisiertes Kieselgel aufgezogen. Bei der nachfolgenden Säulenchromatographie an silanisiertem Kieselgel wird eine rote Zone mit einem Hexan/Ether-Gemisch (1:4) eluiert. Das Eluat wird vom Lösungsmittel befreit und der feste Rückstand in Cyclopentan aufgenommen. Bei -30 °C fällt über Nacht Verbindung 12 als rotbraunes Pulver aus (Ausb. 0,05 g, 26%). – IR (KBr): 2279 w [ν (PH)], 2013 sh, 1935 s br $[\nu(CO)]$ cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1,22 (d, ${}^{3}J_{\text{PH}} = 14,5 \text{ Hz}, 9\text{H}, t\text{Bu}), 2,51 \text{ (s, 3H, SCH}_{3}), 3,61$ $(d, {}^{1}J_{PH} = 265,5 \text{ Hz}, 1\text{H}, P\text{H}), 4,12 (s, 10\text{H}, C_5\text{H}_5).$ ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 30,8 (s, C(CH₃)₃), 32,3 (d, ${}^{1}J_{PC} = 9$ Hz, $C(CH_3)_3$, 36,2 (s, SCH₃), 82,9 (s, C₅H₅), 220,6 (d, ${}^{3}J_{PC} = 20$ Hz, CO), 420,0 (d, ${}^{1}J_{PC} = 83$ Hz, Fe₂CP). – 31 P-NMR (C₆D₆): $\delta = -$ 6,0 (d dec, ${}^{1}J_{PH} = 265$ Hz, ${}^{3}J_{PH} = 14$ Hz). – MS/EI (70 eV): m/z = 446 (M⁺), 418 (M⁺-CO), 390 (M⁺-2CO), 333 (M⁺-2CO,-C₄H₉), 186 (FeCp₂+), 121 $(FeCp^+).$

Analyse: $C_{18}H_{23}Fe_2O_2PS$ (446,11) Ber. C 48,46 H 5,20%, Gef. C 48,31 H 5,07%.

$(\eta^{5}-C_{5}H_{5})(CO)Fe(\mu-CO)[(\mu-C(P(H)tBu)(SMe)]Fe(\eta^{5}-C_{5}H_{5})$ (**11**)

Die Lösung von 0,56 g (1,05 mmol) 2a in 25 ml Acetonitril wird bei 0 °C mit 0,31 g (1,05 mmol) tBuP(H)SiMe₃ versetzt. Nach 15 min Rühren bei 0 °C tropft man eine Lösung von 0,22 g (1,50 mmol) DBU in 5 ml Acetonitril hinzu. Die Lösung färbt sich schwarzbraun. Man entfernt die Kühlung und rührt 2h bei Raumtemperatur. Dann werden Lösungmittel und flüchtige Verbindungen im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in wenig Benzol aufgenommen und auf silanisiertes Kieselgel aufgezogen. Die nachfolgende Säulenchromatographie an silanisiertem Kieselgel mit Hexan/Ether-Gemischen liefert eine schwarze Zone, deren Eluat zur Trockene eingeengt wird. Der Rückstand wird in 5 ml Toluol aufgenommen, mit 2 ml nPentan überschichtet und bei -30 °C kristallisiert. Ausb. 0,170 g (36%) 11 in Form schwarzer Kristalle. – IR (KBr): $\nu = 2261$ w [ν (PH)], 1941 s $[\nu(CO)]$, 1754 s $[\nu(\mu-CO)]$ cm⁻¹. – ¹H-NMR (C_6D_6) : $\delta = 0.75$ (s, 3H, SCH₃), 1.39 (d, ${}^{3}J_{PH} = 11.4$ Hz, 9H, tBu), 4,19 (s, 5H, C₅H₅), 4,51 (s, 5H, C_5H_5), 5,32 (d, ${}^{1}J_{PH} = 192,3$ Hz, 1H, PH). -¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 24,7$ (s, SCH₃), 30,8 (d, ${}^{2}J_{PC} = 11,8$ Hz, C(CH₃)₃), 33,0 (d, ${}^{1}J_{PC} = 15,8$ Hz, $C(CH_3)_3$, 83,6 (s, C₅H₅), 85,2 (s, C₅H₅), 163,2 (d, ${}^{1}J_{PC} = 108,0$ Hz, μ -C(PHtBu)(SMe)), 218,1 (s, CO), 268,8 (s, μ -CO). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 17.5 \, \text{s}.$

Röntgenstrukturanalyse von 11

Einkristalle von 11 wurden aus Toluol/nPentan bei -30 °C gezüchtet. C₁₈H₂₃Fe₂O₂PS, Kristalldimensionen 0,80 x 0,40 x 0,30 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_{1}2_{1}2_{1}$, a = 11,023(2), b =12,145(2), c = 13,795(3) Å, V = 1846,8(6) Å³, Z =4, $d_{ber} = 1,604$ g cm⁻³, Siemens-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, MoK_a-Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71073$ Å, $\mu = 1,778$ mm⁻¹, T = 173 K. Datensammlung: ω -Scan, $2\theta_{max} = 55^{\circ}$, 4206 unabhängige Reflexe, (R_{int} = 0,0223). Strukturlösung nach Direkten Methoden und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Siemens SHELXTL-PLUS/SHELXL-93, 225 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H(19) isotrop verfeinert, alle weiteren Wasserstoffatome an berechneten Positionen, R1 = 0.037, wR2 = 0.076 für 4196 unabhängige Reflexe, R1 = $\Sigma ||F_{o}| - |F_{c}|| / \Sigma |F_{o}|, wR2 = [\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}] /$ $\Sigma[\mathbf{w}(\mathbf{F}_{o}^{2})^{2}]^{1/2}, \ w^{-1} = 1/[\sigma^{2}(\mathbf{F}_{o}^{2}) + (0.0315P)^{2}], \ \mathbf{P} = (\mathbf{F}_{o}^{2} + 2\mathbf{F}_{c}^{2})/3, \ \text{maximale Restelektronendichte } 0.3$ eÅ-3 [24].

Dank

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und der BASF-AG (Ludwigshafen) unterstützt.

- XXXIII. Mitteilung: L. Weber, S. Uthmann, B. Torwiehe, R. Kirchhoff, R. Boese, D. Bläser, Organometallics, im Druck.
- [2] a) K. K. Lehman, S. C. Ross, L. L. Lohr, J. Chem. Phys. 82, 4460 (1985);
 b) M. T. Nguyen, T.-K. Ha, J. Mol. Struct. (Theo
 - chem.) **139**, 145 (1986).
- [3] a) S. J. Goede, F. Bickelhaupt, Chem. Ber. 124, 2677 (1991);
 - b) M. Yoshifuji, T. Niitsu, N. Inamoto, Chem. Lett. 1722 (1988);
 - c) L. N. Markovskii, G. N. Koidan, A. P. Marchenko,
 V. D. Romanenko, M. I. Povolotskii, A. M. Pinchuk,
 Zh. Obshch. Khim. 59, 2133 (1988).
- [4] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. Naturforsch. 36b, 16 (1981);

- b) M. Regitz, Chem. Rev. 90, 191 (1990);
- c) M. Regitz, P. Binger, Angew. Chem. **100**, 1541 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27**, 1484 (1988);
- d) M. Regitz, Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.), S. 58, Thieme, Stuttgart, (1990).
- [5] a) H. Jun, V. G. Young, R. J. Angelici, J. Am. Chem. Soc. 113, 9379 (1991);
- b) H. Jun, R. J. Angelici, Organometallics **13**, 2454 (1994).
- [6] L. Weber, I. Schumann, T. Schmidt, H.-G. Stammler, B. Neumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 619, 1759 (1993).

Download Date | 1/18/20 10:49 AM

Authenticated

- [7] L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stammler, B. Neumann, Chem. Ber. 127, 1349 (1994).
- [8] E. Niecke, W. W. Schoeller, D.-A. Wildbredt, Angew. Chem. **93**, 119 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 131 (1981).
- [9] E. Niecke, D.-A. Wildbredt, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 72 (1981).
- [10] T. A. van der Knaap, M. Vos, F. Bickelhaupt, J. Organomet. Chem. 244, 363 (1983).
- [11] L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Niederprüm, Z. Naturforsch. 43b, 715 (1988).
- [12] E. Niecke, P. Becker, M. Nieger, D. Stalke, W. W. Schoeller, Angew. Chem. **107**, 2012 (1995); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **33**, 1849 (1995).
- [13] W. Schilbach, V. von der Gönna, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, Angew. Chem. **106**, 1037 (1994); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **33**, 982 (1994).
- [14] M. H. Quick, R. J. Angelici, Inorg. Chem. 20, 1123 (1981).
- [15] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 42 (1978).

- [16] L. Busetto, S. Bordoni, V. Zanotti, V. G. Albano, D. Braga, Gazz. Chim. Ital. **118**, 667 (1988).
- [17] L. Busetto, L. Carlucci, V. Zanotti, V. G. Albano, M. Monari, Chem. Ber. **125**, 1125 (1992).
- [18] S. Bordoni, F. Mazza, V. Zanotti, Inorg. Chim. Acta. 223, 31 (1994).
- [19] R. E. Wagner, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, M. H. Quick, J. Organomet. Chem. 148, C35 (1978).
- [20] R. F. Bryan, P. T. Greene, M. J. Newlands, D. S. Field, J. Chem. Soc. A 3068 (1970).
- [21] J. W. Dunker, J. S. Finer, J. Clardy, R. J. Angelici, J. Organomet. Chem. 114, C49 (1976).
- [22] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, J. Organomet. Chem. 232, 47 (1982)
- [23] D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, S. 393, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam (1974).
- [24] Weitere Kristallstrukturdaten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 406920, angefordert werden.