

Preliminary communication

**Reaktive π -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle,
 IV*. Cyclisierungsreaktionen von t-Butylphosphaacetylen
 an π -Areneisen-Komplexen**

M. Driess, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck*

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg (Bundesrepublik Deutschland)*

M. Regitz und W. Rösch

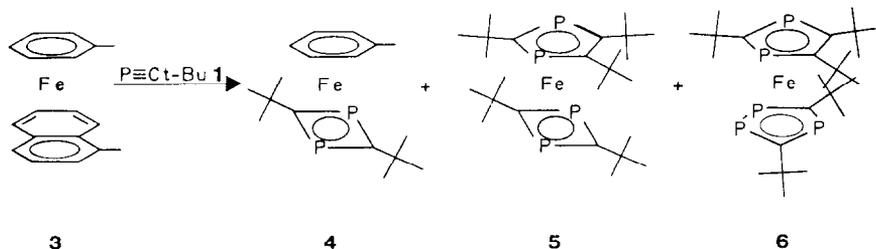
*Fachbereich Chemie der Universität, Erwin Schrödinger Str.,
 D-6750 Kaiserslautern (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Juli 1987)

Abstract

The reaction of t-butylphosphaacetylene and bis(ethene)(toluene)iron or (toluene)(1-methylnaphthalene)iron yields t-butyl derivatives of three new complexes (toluene)(1,3-diphosphete)iron (**4**), (1,3-diphospholyl)(1,3-diphosphete)iron (**5**), and (1,3-diphospholyl)(1,2,4-triphospholyl)iron (**6**). **4** shows interesting redox properties.

Die Dimerisierung von t-Butylphosphaacetylen **1** zu komplexierten 1,3-Diphospheten wurde jüngst mit reaktiven Komplexen des Typs Bis(ethen)(cyclopentadienyl)metall realisiert (Metall Co, Rh, Ir) [2,3]. Im Zuge unserer Untersuchungen zur organischen Chemie von hoch reaktiven π -Arenkomplexen des Eisens konnten wir die katalytische Cyclotrimerisierung von Alkinen unterhalb Raumtemperatur feststellen [1,4]. Wir haben deshalb Bis(ethen)(toluol)eisen (**2**) [4] und (Toluol)(1-methylnaphthalin)eisen (**3**) [1] mit t-Butylphosphaacetylen (**1**) [5] im Temperaturintervall von -20 bis $+20^\circ\text{C}$ umgesetzt. Es entstehen in beiden Fällen die neuen Komplexe **4**, **5** und **6**.



In **4** und **5** findet sich jeweils das bereits bekannte 2,4-Di-*t*-butyl-1,3-diphosphet (**7**) als Ligand [2,3], **5** und **6** tragen jeweils das neue 2,4,5-Tri-*t*-butyl-1,3-diphospholyl (**8**), und das 3,5-Di-*t*-butyl-1,2,4-triphospholyl (**9**) von **6** ist in Form eines Lithiumsalzes beschrieben worden [6]. **6** kann als Pentaphosphaferrocenderivat aufgefasst werden wie das kürzlich publizierte (cyclo-P₅)(C₅Me₅)Fe [7].

Während **4** rein isoliert werden kann, blieben **5** und **6** bislang untrennbar. Wegen unterschiedlicher spektroskopischer Eigenschaften (**5** ist paramagnetisch, **6** ist diamagnetisch) können beide Teilchen nebeneinander nachgewiesen werden.

Eine vorläufige Kristallstrukturanalyse eines grünen Mischkristalls aus **5** und **6** bestätigt die spektroskopischen Befunde. Hierbei nehmen die Diphospholyle **8** und die Eisenatome jeweils identische Positionen ein, wohingegen das 1,3-Diphosphet (**7**) und das 1,2,4-Triphospholyl (**9**) statistisch abwechselnd eingebaut sind. Die Einheiten *t*-Bu-CPC-*t*-Bu dieser beiden Liganden nehmen gleichwertige Plätze ein. P³ von **7** und P¹-P² von **9** wechseln einander ab.

Eigenschaften von **4**

4 zeigt sowohl in Dichlormethan (DCM) als auch in 1,2-Dimethoxyethan (DME) eine ungewöhnliche Elektrochemie. Die Oxidation erfolgt reversibel bei +0.55 (DCM) bzw. +0.66 V (DME) gegen eine wässrige gesättigte Kalomelektrode (SCE). Vergleichbare (Aren)eisen(4- π -ligand)-Komplexe zeigen stets eine irreversible Oxidation bei 0 bis +0.3 V gegen SCE [8] (4- π -Ligand = acyclische oder cyclische Diolefine in verschiedenen Substitutionsformen, verschiedene Bor- und Borschwefelheterocyclen). Erst die zweite Oxidation von **4** bei +1.50 V (DCM) ist irreversibel. Die Reduktion bei -2.50 V (DME) ist irreversibel bei Raumtemperatur, doch reversibel bei -60 °C.

Die beiden reversibel gebildeten Ionen **4**⁺ und **4**⁻ lassen sich ESR-spektroskopisch charakterisieren.

4⁺: (Elektrolysezelle, DCM, 90 K) $g_{\parallel} = 2.53$, $g_{\perp} = 2.01$; keine ³¹P-Hyperfeinstruktur (HFS).

4⁻: (Reduktion von **4** mit K in DME, 90 K) $g_1 = 2.032$, $g_2 = 1.992$, $g_3 = 1.946$, ³¹P-Hyperfeintensor: $a_1 < 7$ G, $a_2 < 7$ G, $a_3 = 26.5$ G.

Zum Vergleich die ESR-Daten von **5**: (Toluol, 90 K, keine ³¹P-HFS) $g_1 = 2.407$, $g_{\perp} = 2.026$. Die Folgeprodukte der irreversiblen Redoxprozesse werden zur Zeit untersucht.

Diskussion

Die ESR-Daten von **4**⁺ und **5** zeigen sowohl die enge elektronische Verwandtschaft beider Teilchen untereinander, als auch die Verwandtschaft zum Ferriceniumkation, welches jedoch Jahn-Teller aktiv ist [9]. Das ungepaarte Elektron ist in diesen Fällen metallzentriert.

Im Gegensatz dazu wird bei **4**⁻ ein ligandnahes Orbital populiert, was sich in der viel kleineren Anisotropie des g -Tensors und in der grossen Phosphorkopplung bei g_3 dokumentiert. Die zusätzliche Elektronendichte auf dem 1,3-Diphosphet sollte auch die Chemie dieses Liganden von **4**⁻ beeinflussen.

Zu den Reaktionsmechanismen können zur Zeit noch keine konkreten Angaben gemacht werden. Der Aufbau von **5** und **6** ist jedoch nur denkbar, wenn auch eine

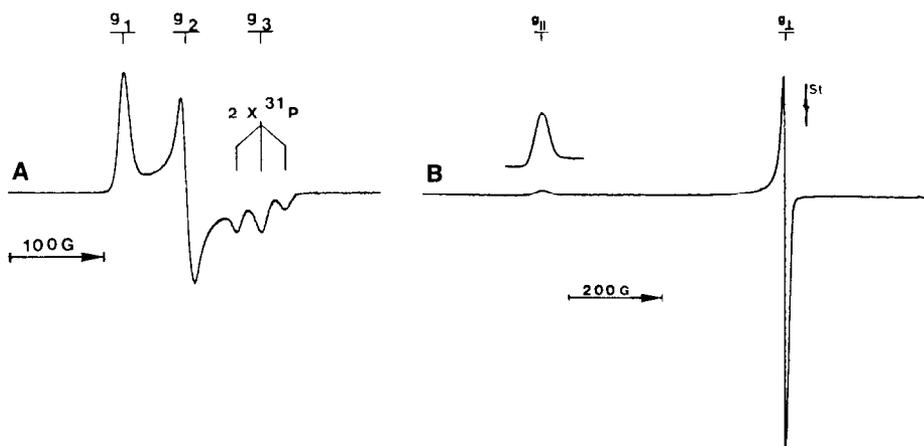


Fig. 1. X-Band ESR-Spektren von (A) 4^- in glasartig erstarrtem DME, (B) **5** in glasartig erstarrtem Toluol, 90 K, St = LiTCNQ, $g = 2.0025$.

P–C-Dreifachbindung gebrochen wird und Phosphoratome bzw. C–R-Fragmente zwischen den Ringen oder ihren Vorstufen ausgetauscht werden.

Experimentelles

0.9 g (9 mmol) **1** werden bei -20°C zu einer Lösung von 760 mg (2.62 mmol) **3** in 20 ml Toluol gegeben und bei langsam steigender Temperatur bis Raumtemperatur 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vacuum wird mit Pentan extrahiert und über $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{H}_2\text{O}$ mit Pentan chromatographiert. **5** und **6** bilden eine gemeinsame Fraktion, die nach Umkristallisation 60 mg (0.11 mmol 6% bez. **1**) grüne Kristalle aus **5** und **6** ca. 1/1 liefert. **4** wird durch Vacuumdestillation bei 1 Pa/ 80°C nachgereinigt (460 mg, 1.26 mmol, 48% bez. **3**) orange Kristalle, Smp. 57°C , Analyse: Gef.: C, 58.28; H, 7.71; P, 17.35. Ber.: C, 58.65; H, 7.53; P, 17.78%. Nach der Extraktion verbleibt ein brauner Rückstand noch unbekannter Konstitution.

Spektroskopische Daten

4: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): δ (ppm) 5.7 (m,1), 5.2 (m,4), 2.25 (s,3), 0.91 (s,18);

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.4 MHz) (ppm) 21.2 (s); DCI-MS: m/e 348 (M^+ , 83%), 256 ($M - \text{Toluol}^+$, 96%), 210 ($M - t\text{-Bu}_2\text{C}_2^+$, 100%)

5: DCI-MS: m/e 525 (M^+ , 86%), 387 ($M - t\text{-Bu}_2\text{C}_2^+$, 64%), 287 ($M - 1-t\text{-Bu}_2\text{C}_2^+$, 69%)

6: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): δ (ppm) 1.64 (s,18), 1.59 (s,18), 1.37 (s,9); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.4 MHz) δ (ppm) 45.9 (s,3), 32.7 (s,2); DCI-MS: m/e 556 (M^+ , 100%), 418 ($M - t\text{-Bu}_2\text{C}_2^+$, 53%)

Alle Massenspektren zeigen die aus den Isotopenverteilungen zu erwartenden Massenverteilungen.

Dank. Wir danken dem Land Baden-Württemberg (Forschungsschwerpunkt 31, Komplexchemie) und der BASF-AG für die Förderung des Projektes.

Literatur

- 1 Teil 3: U. Zenneck, Organometallics, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 2 P.B. Hitchcock, M.J. Maah und J.F. Nixon, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 737.
- 3 P. Binger, R. Mieczarek, R. Mynott, M. Regitz und W. Rösch, Angew. Chem., 26 (1986) 645; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 644.
- 4 U. Zenneck und W. Frank, Angew. Chem., 98 (1986) 806; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 831.
- 5 G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, Z. Naturforsch., 36 (1981) 16.
- 6 G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber und M. Westermann, Nova Acta Leopoldina N.F. 59 (1985) 55.
- 7 O.J. Scherer und T. Brück, Angew. Chem., 26 (1987) 59; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 59.
- 8 D. Hu, W. Richterling, U. Zenneck und J. Zwecker, unveröffentlicht.
- 9 R. Prins, Mol. Phys., 19 (1970) 603.