

## ÜBER NIEDERKOORDINIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN

### XXXX \*. 2,4,6-TRI-*t*-BUTYLPHENYLMETHYLENPHOSPHAN, EIN VIELSEITIGER LIGAND IN ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN \*\*

R. APPEL\*, C. CASSER und F. KNOCH

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. April 1985)

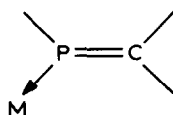
#### Summary

The structure of the novel  $\eta^1$ - $\eta^2$  complex  $[(\text{CO})_4\text{Fe}]_2(\text{RP}=\text{CH}_2)$  ( $\text{R} = 2,4,6$ -tri-*t*-butylphenyl) has been determined by X-ray analysis. Furthermore, the Fe complexes  $[(\text{CO})_4\text{Fe}](\text{RP}=\text{CH}_2)$  were identified. The phosphaaalkene  $\text{RP}=\text{CH}_2$  forms the  $\eta^1$  complex  $[(\text{CO})_3\text{Ni}](\text{RP}=\text{CH}_2)$  with  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

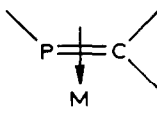
#### Zusammenfassung

Die Struktur des neuen  $\eta^1$ - $\eta^2$ -Komplexes  $[(\text{CO})_4\text{Fe}]_2(\text{RP}=\text{CH}_2)$  ( $\text{R} = 2,4,6$ -tri-*t*-butylphenyl) wurde röntgenographisch bestimmt. Fernerhin konnten die Fe-Komplexe  $[(\text{CO})_4\text{Fe}](\text{RP}=\text{CH}_2)$  identifiziert werden. Mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bildet das Phosphaalken  $\text{RP}=\text{CH}_2$  den  $\eta^1$ -Komplex  $[(\text{CO})_3\text{Ni}](\text{RP}=\text{CH}_2)$ .

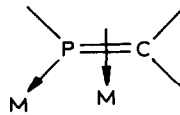
In den letzten Jahren wurde über das Komplexverhalten von Phosphaalkenen mehrfach berichtet. Prinzipiell kann hierbei das Phosphaalken über das freie Elektronenpaar am Phosphor (Typ A) [2–4] oder über das  $\pi$ -System (Typ B) [5,6] an das Metallatom koordiniert sein. Darüberhinaus gelang Mathey et al. die Darstellung eines zweikernigen Wolfram-Phosphaalkenkomplexes (Typ C), bei dem beide Koordinationsmöglichkeiten verwirklicht worden sind [7].



(A)



(B)



(C)

\* Mitteilung XXXIX siehe Lit. 1.

\*\* Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag am 13.10.1985 gewidmet.

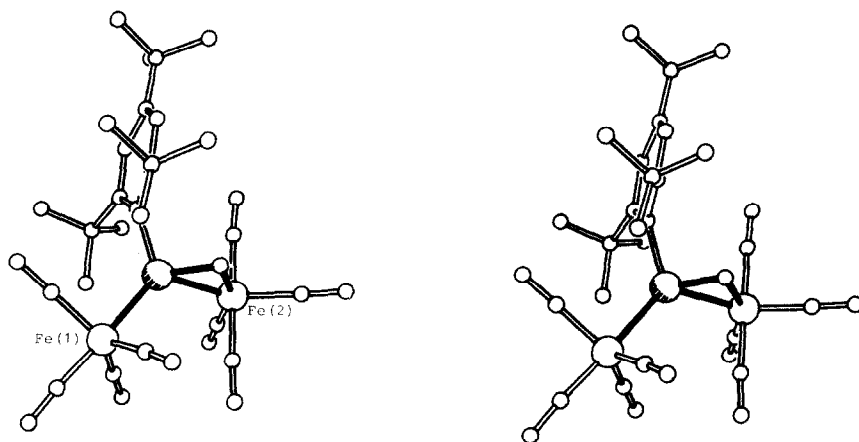
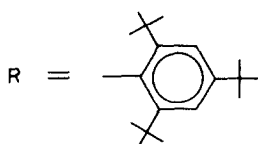
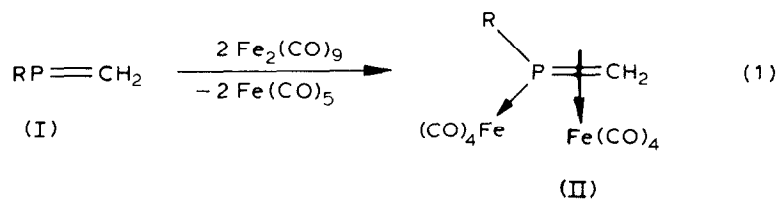


Fig. 1. Stereobild von II [8].

Bei der Umsetzung des stabilen 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylmethylenphosphans (I) [1] mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  konnten wir nur einen weiteren Vertreter des Typs C erhalten. Dazu muss I in *n*-Hexan mit dem Eisencarbonyl im Molverhältnis 1/2 umgesetzt werden. Umkristallisation aus Ether liefert II analysenrein in Form dunkelroter Kristalle (Gl. 1).



Wie das röntgenographisch ermittelte Stereobild von II zeigt, ist das Phosphaalken I sowohl über das freie Elektronenpaar des Phosphors als auch über das  $\pi$ -System der PC-Doppelbindung an jeweils ein Eisenatom koordiniert. Der Phosphaalken-Ligand nimmt bei beiden trigonalen Bipyramiden eine unterschiedliche Position ein. So befindet sich I in Bezug auf Fe(1) in axialer, in Bezug auf Fe(2) in äquatorialer Stellung. Derartige Positionen werden auch in Tetracarbonyleisenkomplexen des Typs  $(\text{CO})_4\text{FeL}$  beobachtet. Phosphanliganden nehmen hierbei stets die axiale,  $\eta^2$ -gebundene Alkene vorwiegend die äquatoriale Stellung ein [9]. Der PC-Bindungsabstand beträgt 1.737(6) Å, er liegt somit zwischen dem einer PC-Einfach- (1.85 Å) und dem einer PC-Doppelbindung (1.67 Å [10]). Während die Bindungslängen der CO-Gruppen von Fe(2) (im Mittel 1.134 Å) kürzer sind als die von Fe(1) (im Mittel 1.154 Å), findet man für die Fe–C-Abstände ein umgekehrtes Verhältnis: Fe(1)–C



2,4,6-Tri-*t*-butylphenylmethylenphosphan[bis(tetracarbonyleisen(0))] (II)

Zu einer Lösung von 1.45 g (5 mmol) (I) in 30 ml *n*-Hexan werden 4.0 g (11 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  gegeben. Man lässt die Reaktionslösung ca. 48 h bei Raumtemperatur rühren, wobei der Reaktionsverlauf  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt wird. Nach Filtration wird das Filtrat im Vakuum eingengt und aus Ether umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (45%), Fp. 155°C (Zersetzung).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)):  $\delta$  6.47 (m).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)):  $\delta$  1.22 (s, 9H;  $\text{CH}_3$ ), 1.75 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.60 (dd, 1H, CH), 2.83 (dd, 1H, CH), 7.23 (s, br., 1H, Ph), 7.33 (s, br., 1H, Ph).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)):  $\delta$  30.78 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ), 32.03 (d,  $J(\text{PC})$  11.0 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 34.42 (s, *p*- $\text{CCH}_3$ ), 35.84 (s, *o*- $\text{CH}_3$ ), 36.33 (s, *o*- $\text{CH}_3$ ), 41.07 (s, *o*- $\text{CCH}_3$ ), 41.79 (s, *o*- $\text{CCH}_3$ ), 124.92 (d,  $J(\text{PCCC})$  10.3 Hz, C(3)-Ph), 126.03 (d,  $J(\text{PCCC})$  7.5 Hz, C(3)-Ph), 137.18 (d,  $J$  3.3 Hz, C-Ph), 150.59 (d,  $J$  2.4 Hz, C-Ph), 155.44 (s, C-Ph), 157.13 (d,  $J$  8.8 Hz, C-Ph), 201.70 (d,  $J(\text{PFe(2)C})$  8.8 Hz, CO), 203.28 (s, br., CO), 204.68 (s, br., CO), 206.72 (s, br., CO), 215.07 (d,  $J(\text{PFe(1)C})$  18.2 Hz, CO).

Gef.: C, 51.67; H, 5.09; P, 5.00; Fe, 18.00.  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{P}$  ber.: C, 51.79; H, 4.99; P, 4.95; Fe, 17.84%.

Die Darstellung der Komplexe III und IV erfolgt analog zu II aus 1.45 g (5 mmol) I und 1.8 g (5 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Aus Ether erhält man bei  $-20^\circ\text{C}$  ein Produktgemisch von III und IV im Verhältnis 10/1.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): III:  $\delta$  277.08 (dd,  $J(\text{PCH})$  25.8,  $J(\text{PCH})$  9.6 Hz); IV:  $\delta$  -23.95 (dd,  $J(\text{PCH})$  34.7  $J(\text{PCH})$  9.0 Hz).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): III:  $\delta$  6.25 (dd,  $J(\text{PCH})$  25.8,  $J(\text{HCH})$  6.0 Hz, 1H, CH), 6.65 (dd,  $J(\text{PCH})$  9.6,  $J(\text{HCH})$  6.0 Hz, 1H, CH), 7.57 (d,  $J(\text{PCCCH})$  3.0 Hz, 2H, Ph).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): III:  $\delta$  123.98 (d,  $J(\text{PCCC})$  9.3 Hz, C(3)-Ph), 134.41 (d,  $J(\text{PC})$  11.5 Hz, C(1)-Ph), 147.44 (d,  $J(\text{PC})$  55.9 Hz, =C), 152.61 (s, C(4)-Ph), 153.69 (d,  $J(\text{PCC})$  3.7 Hz, C(2)-Ph), 214.66 (d,  $J(\text{PFeC})$  19.1 Hz, CO). Gef.: C, 60.17; H, 6.94; P, 6.76.  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{FeO}_4\text{P}$  ber.: C, 60.29; H, 6.77; P, 6.77%.

Tricarbonyl[2,4,6-tri-*t*-butylphenylmethylenphosphan]nickel(0) (V)

2.9 g (10 mmol) I werden in 50 ml Ether gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Eiskühlung 2.0 g (12 mmol) Nickeltetracarbonyl und lässt die Reaktionslösung 30 min bei  $0^\circ\text{C}$  rühren. Alle flüchtigen Produkte werden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Ausbeute 3.5 g (81%), Fp.  $106^\circ\text{C}$  (Zersetzung).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)):  $\delta$  265.10 (dd,  $J(\text{PCH})$  31.7 Hz,  $J(\text{PCH})$  16.5).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)):  $\delta$  1.35 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.63 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 6.54 (dd,  $J(\text{PCH})$  31.7,  $J(\text{HCH})$  4.8 Hz, 1H, CH), 6.85 (dd,  $J(\text{PCH})$  16.5,  $J(\text{HCH})$  = 4.8 Hz, 1H, CH), 7.54 (d,  $J(\text{PCCCH})$  2.4, 2H, Ph).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$ ,  $\delta$  (ppm)):  $\delta$  31.55 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ), 35.12 (d,  $J(\text{PCCCC})$  3.2 Hz, *o*- $\text{CH}_3$ ), 35.58 (s, *p*-C), 39.39 (s, *o*-C), 123.24 (d,  $J(\text{PCCC})$  5.6 Hz; C(3)-Ph), 136.96 (d,  $J(\text{PC})$  14.8; C(1)-Ph), 151.76 (d,  $J(\text{PCCCC})$  1.8; C(4)-Ph), 153.02 (d,  $J(\text{PC})$  31.6, =C), 155.00 (s, C(2)-Ph), 194.67 (s, CO). IR (KBr): 2080, 2010, 1995  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

Gef.: C, 61.25; H, 7.22; P, 7.39; Ni, 13.30.  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{PNi}$  (433.2) ber.: C, 61.00; H, 7.21; P, 7.15; Ni, 13.55%.

## Literatur

- 1 R. Appel, E. Gaitzsch und F. Knoch, Angew. Chem., eingereicht.
- 2 R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel und F. Knoch, Angew. Chem., 96 (1984) 905.

- 3 T.A. Klebach, R. Lourens und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) 211.
- 4 H. Eshitağ-Hosseini, H.W. Kroto, J.F. Nixon, M.J. Maah und M.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 199.
- 5 A.H. Cowley, R.A. Jones, L.A. Stewart und A.L. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3737.
- 6 T.A. van der Knaap, L.W. Jenneskens, H.J. Meeuwissen und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C33.
- 7 S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 826.
- 8 Röntgenstrukturdaten von II: Triklin  $P\bar{1}$ ,  $a$  987.2(5),  $b$  1155.8(5),  $c$  1407.9(6) pm,  $\alpha$  83.04(3),  $\beta$  74.74(4),  $\gamma$  75.32(4)°,  $V$  1496.7(13)×10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  1.39 g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Die Struktur wurde nach Direkten Methoden (SHELXTL) aus 3555 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis  $R = 7.5\%$  ( $R_w = 5.8\%$ ) verfeinert. Abstände: P=C 173.7(6), Fe(1)P 230.5(2), Fe(2)P 235.7(2), PC(1)–Ar 186.1(5), Fe(2)CH<sub>2</sub> 208.1(7) pm. Winkel: Fe(1)P=C 120.4(2), PFe(2)=C 45.6(2), P=CFe(2) 75.6(2), Fe(2)P=C 58.8(3), Fe(1)PFe(2) 120.3(1), Fe(1)PC(1)–Ar 125.3(2), C(1)–Ar–P=C 102.5(3), C<sub>ax</sub>Fe(2)C<sub>ax</sub> 179.8(6), C<sub>ax</sub>Fe(1)P 175.9(5)°.  
 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter der Nr. CSD 51199 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie, achte Auflage (1978) Eisen-Organische Verbindung B2, 81 ff und B4, 176 ff.
- 10 R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 771.