

Chlormethylchlorphosphane mit sperrigen Substituenten – Synthese und reduktive Enthalogenerung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Bulky Chloromethylchlorphosphines

– Syntheses and Reductive Dehalogenation with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Jörg Fischer, Peter Machnitzki, Othmar Stelzer*

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal,
Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal, Germany

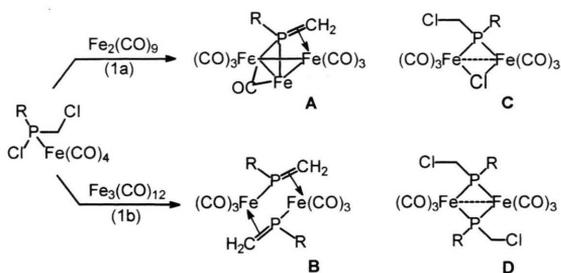
Z. Naturforsch. **52 b**, 883–894 (1997); eingegangen am 18. April 1997

Chloromethylchlorphosphines, Conformational Equilibria, Oxidative Addition,
Reductive Dehalogenation

Chloromethylchlorphosphines $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, *sec*- C_4H_9 , 2,4,6- $\text{R}'_3\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{R}' = t\text{Bu}$, *i*Pr) with bulky substituents (**1a** - **1d**) have been prepared by treatment of $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ with organolithium compounds RLi ($\text{R} = 2,4,6-\text{R}'_3\text{C}_6\text{H}_2$) or Grignard reagents RMgX ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, *sec*- C_4H_9). For the less bulky phenyl derivative $\text{Ph}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ (**1i**) a protected group two stage synthesis has been developed employing $\text{Et}_2\text{N}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ as an intermediate. Si-N cleavage reactions between $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ and $\text{R}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ or nucleophilic substitution with Ph_2NH yield the amino derivatives $\text{R}'_2\text{N}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ($\text{R}' = \text{Ph}$, Et, *i*Pr) (**1e**, **1g**, **1h**). The chloromethylbromophosphines $\text{R}(\text{Br})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Br}$, C_6H_{11}) have been obtained by halogen exchange in **1** and **1a** with MgBr_2 etherate. **1a**, **1e**, **1g** and **1h** exist preferably in an antiperiplanar conformation with respect to the P-C(H_2) bond as inferred from the analysis of the $^1\text{H}(\text{CH}_2)$ -NMR spectra. Temperature dependent ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra indicate restricted rotational processes in **1h**. On reaction of **2a** with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ the η^2, μ_3 -phosphaalkene cluster **3** is obtained, while with **2b** ($\text{R} = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) the μ_3 -phosphinidene cluster **4** is formed. Reductive dehalogenation of **1c** ($\text{R} = 2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) affords the phosphaalkene complex **6** in addition to the 2,3-dihydrobenzo[b]phosphole complex **5**. Treatment of the iron carbonyl complex **7c** with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in a 1:1 molar ratio at elevated temperatures leads to a novel μ_2 -phosphido complex **7b** with an *ortho*-metallated Ph_2N substituent.

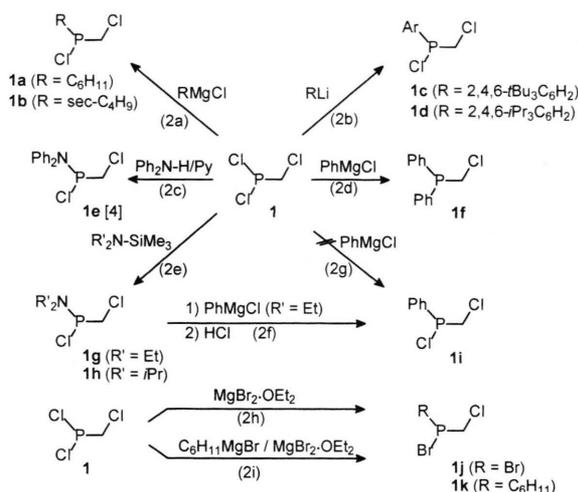
Einleitung

Die reduktive Enthalogenerung der Chlorphosphane $\text{R}_{3-n}\text{PCl}_n$ ($n = 1 - 3$) mit Metallcarbonylen stellt eine der wichtigsten Reaktionen für den Aufbau von μ_2 - R_2P -, $\mu_{3,4}$ - RP - und μ_4 - P -stabilisierten Clusterverbindungen dar [1 - 3]. Sie wird durch die Komplexbildung der Chlorphosphane eingeleitet, an die sich die oxidative Addition der P-Cl-Bindung an das Metall unter Bildung von Phosphidokomplexen anschließt. Die reduktive Enthalogenerung der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe der multifunktionalen Chlormethylchlorphosphane $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ führt, wie wir im Rahmen eigener Arbeiten [4] zeigen konnten, zu μ_3, η^2 -Phosphaalkenclustern **A** und neuartigen zweikernigen Phosphaalkenkomplexen **B** mit verbrückenden μ_2, η^2 -gebundenen Phosphaalkenliganden (Gl. (1a, b)).



Als Zwischenprodukte treten dabei wohl seitenkettenfunktionalisierte Phosphidokomplexe des Typs **C** oder **D** auf, die als Synthone für den gezielten Aufbau von Mehrkernkomplexen und Clustern von Interesse sind. Um zu näheren Informationen über den komplexen Ablauf der Enthalogenerung zu gelangen, sollten nun Chlormethylchlorphosphane mit sperrigen Resten R eingesetzt und das molare Verhältnis von Chlormethylchlorphosphan und Eisencarbonyl variiert werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. Stelzer.



Synthese sperrig substituierter Chlormethylchlorphosphate $R(Cl)P-CH_2-Cl$

Für die Synthese der Chlormethylchlorphosphate $R(Cl)P-CH_2-Cl$ wurde Cl_2P-CH_2-Cl (**1**) [5] als Ausgangsverbindung eingesetzt. Durch Umsetzung mit den Organolithiumverbindungen RLi [6] ($R = 2,4,6-R'_3C_6H_2$; $R' = iPr, tBu$) bzw. den Grignardverbindungen $sec-C_4H_9MgCl$ und $C_6H_{11}MgCl$ lassen sich durch partielle Substitution der Cl -Atome der PCl_2 -Gruppe die Derivate **1a** - **1d** in guten Ausbeuten darstellen (Gl. (2a, 2b)). Die Einführung weniger raumerfüllender organischer Reste, wie z. B. Phenyl, ist auf diese Weise nicht möglich. So liefert die Umsetzung von **1** mit $PhMgCl$ bevorzugt Diphenylchlormethylphosphan **1f** [7] (Gl. (2d)). Die Darstellung des Monosubstitutionsprodukts **1i** gelingt jedoch in einer Schutzgruppensynthese, bei der anstelle von **1** das gut zugängliche Diethylaminoderivat **1g** mit $PhMgCl$ umgesetzt wird und die Diethylaminogruppe nachträglich durch wasserfreies HCl abgespalten wird (Gl. (2f)). **1g** und die analoge iPr -Verbindung (**1h**) sind durch Umsetzung von **1** mit $Et_2N-SiMe_3$ bzw. $iPr_2N-SiMe_3$ nahezu quantitativ zugänglich (Gl. (2e)). Dieses Verfahren ist der Synthese von **1g** und **1h** durch Umsetzung von **1** mit den sekundären Aminen NR_2-H ($R = Et, iPr, Ph$) in Gegenwart einer Hilfsbase, z. B. Pyridin (Gl. (2c)), vorzuziehen, da es präparativ einfacher ist und die Produkte in höherer Reinheit anfallen. Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signale von **1a** - **1e**, **1g** - **1i** liegen in dem für Chlorphosphate $RR'PCl$ ($R, R' = \text{Alkyl, Aryl, } NR'_2$) typischen Bereich der chemischen Verschiebung δP [8] (Tab. I). Die chemischen Verschiebungen δP der

Tab. I. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten von **1a** - **7c**. Chemische Verschiebung δP rel. zu 85% H_3PO_4 , Kopplungskonstanten ($^1J(PH)$) in Hz in Klammern^a.

| | | | | | |
|------------------------|--------|-----------|-------|-----------|------------------------------|
| 1a | 100.6 | 1h | 110.7 | 4 | 409.1 |
| 1b ^b | 102.5, | 1i | 71.5 | 5 | 17.0 (360) |
| | 101.9 | 1j | 148.1 | | 15.9 (365) [19] ^c |
| 1c | 67.8 | 1k | 91.7 | 6 | 6.0, 6.5 [20] ^c |
| 1d | 70.5 | 2a | 179.9 | 7a | 228.0 |
| 1e | 102.9 | 2b | 161.1 | 7b | 240.7 |
| 1f | -10.5 | 3 | 224.4 | 7c | 168.1 |
| 1g | 120.4 | | | | |

^a) Lösungsmittel: d^6DMSO (**1c**, **1d**), C_6D_6 (**1b**, **1g**, **1h**, **1j**, **3**), THF (**1f**), CD_2Cl_2 (**1e**, **1i**, **2a**, **7a**), $CDCl_3$ (**1k**, **2b**, **4**, **7b**, **7c**); ^b) Diastereomere; ^c) Literaturwerte.

P-Brom-chlormethylphosphate unterscheiden sich nur wenig von denen der entsprechenden P-Chloranaloge [8b].

Infolge der asymmetrischen Substitution an den P-Atomen sind die H-Atome der CH_2Cl -Gruppen in **1a** - **1e** und **1g** - **1i** diastereotop. Sie repräsentieren im 1H -NMR-Spektrum den AB-Teil eines ABX-Spin-systems [9] ($A, B = ^1H, X = ^{31}P$). Die Differenz der chemischen Verschiebungen der diastereotopen H-Atome in **1g** und **1h** ist deutlich größer als im Falle der Alkylderivate **1a**, **1b** sowie in $iPr(Cl)P-CH_2-Cl$ (**1i**) und $tBu(Cl)P-CH_2-Cl$ [4] und im Diphenylaminoderivat **1e** (Tab. III). Die Analyse der Spektren wurde für **1e**, **1g**, **1h** und **1i** ($iPr(Cl)P-CH_2-Cl$) durchgeführt. Anstelle des erwarteten Achtlinienmusters werden für die Aminoderivate **1e**, **1g** und **1h** nur sechs Linien beobachtet (z. B. **1h**, Abb. 1a). Die Absolutbeträge der geminalen H,H-Kopplungskonstanten von **1a**, **1e**, **1g**, **1h** und **1i** entsprechen in etwa $^2J(HH)$ in der Muttersubstanz H_2P-CH_2-Cl (10.4 Hz) [10a]. Für die Kopplungskonstanten $J(AX)$ und $J(BX)$ ($^2J(PH)$) werden in den Aminoderivaten **1e**, **1g** und **1h** sehr unterschiedliche Werte gefunden. Dies deutet darauf hin, daß im Rotamerengleichgewicht in Bezug auf die P-C(CH_2)-Achse bevorzugt die antiperiplanaren (z. B. **E**, Abb. 2a) und synclinalen Konformationen (z. B. **F**) vorliegen, in denen sich die H-Atome der CH_2 -Gruppe in *syn*- bzw. *anti*-Position zum freien Elektronenpaar am P-Atom befinden [10b]. Die synclinalen Konformationen vom Typ **F'**, in denen die beiden H-Atome äquivalente Positionen zum freien Elektronenpaar am P-Atom einnehmen, sind ebenso wie die ekliptischen Konformerenergetisch ungünstig und besitzen geringere Anteiligkeiten. Die für $^2J(PH)$ für **1a**, **1e**, **1g**, **1h** und **1i** gefundenen Werte liegen in dem für drei-

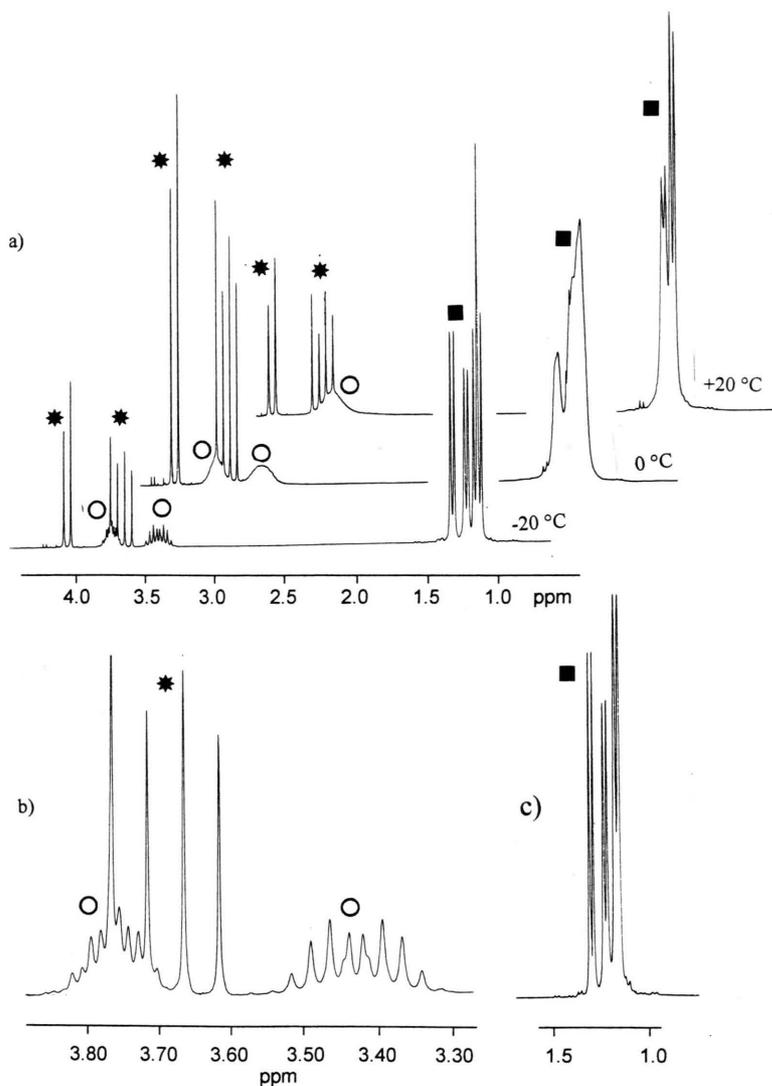


Abb. 1. 250-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **1h** (Lösungsmittel CH₂Cl₂). a) 20 °C, 0 °C, -20 °C (* = P-CH₂-Cl-, o = C-H-, ■ = CH₃-Gruppierungen), b) C-H- und P-CH₂-Cl-Gruppe (Hochfeld-Teil) expandiert; c) ¹H{¹H(CH)}-NMR-Spektrum der CH₃-Gruppen.

wertige Phosphorverbindungen typischen Bereich von +25 bis -6 Hz [10c].

Überraschenderweise ist das Signal der CH-Gruppierung ($\delta\text{H} = 3.65$, o) des *i*Pr₂N-Derivats **1h** im ¹H-NMR bei 20 °C stark verbreitert (Halbwertsbreite *ca.* 35 Hz) (Abb. 1a). Für die Methylgruppen werden zwei Dubletts bei $\delta\text{H} = 1.24$ und 1.22 beobachtet. Beim Abkühlen der Probe auf 0 °C spaltet das Signal in zwei breite Signale ($\delta\text{H}_a = 3.75$, $\delta\text{H}_b = 3.45$) auf, die bei -20 °C die Feinstruktur eines Dubletts von Septetts mit teilweiser Linienüberlappung aufweisen ($^3J(\text{P}-\text{H}_a) = 18.3$ Hz und $^3J(\text{H}_{\text{Me}}-\text{H}_a) = 6.8$ Hz bzw. $^3J(\text{P}-\text{H}_b) = 3.5$ Hz und $^3J(\text{H}_{\text{Me}}-\text{H}_b) = 6.7$ Hz) (Abb. 1a, b). Für

die Methylgruppen (■) wird bei 0 °C ein stark verbreitertes Multiplett im Bereich zwischen 1.4 und 1.1 beobachtet, das bei -20 °C in vier Dubletts bei $\delta\text{H} = 1.32$, 1.22, 1.15 und 1.12 aufspaltet ($^3J(\text{HH}) =$ jeweils 6.8 Hz). Die Innenlinien der beiden Dubletts bei $\delta\text{H} = 1.15$ und 1.12 überlappen sich und ergeben ein Triplet. Dies wird durch ein selektives ¹H{¹H(CH)}-Homospinentkopplungsexperiment bestätigt, bei dem die Resonanzfrequenz des bei tiefem Feld gelegenen Signals der CH-Gruppierung eingestrahlt wurde. Anstelle der beiden Dubletts werden nunmehr zwei nahe beieinander liegende Singulets beobachtet (Abb. 1c).

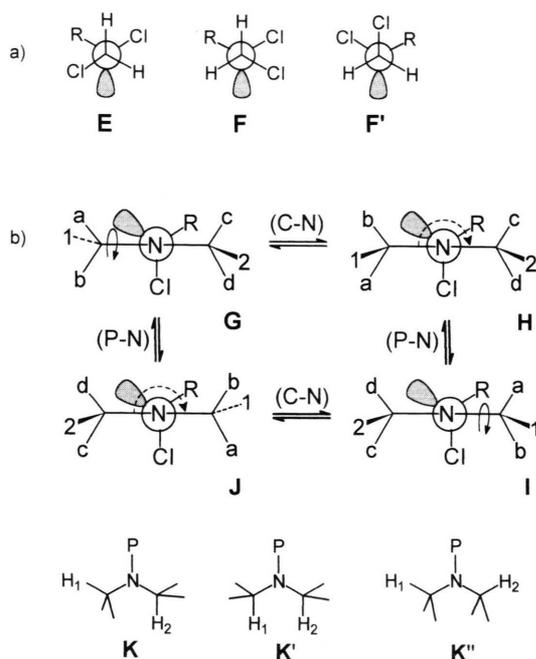


Abb. 2. Konformere der Chlormethylchlorphosphane. a) Konformere **E**, **F**, **F'**. Newman-Projektion längs der P-C-Achse; b) P-N-Konformere **G**, **H**, **I**, **J** in $R'_2N(Cl)P-CH_2-Cl$. Newman-Projektion längs der P-N-Achse in **1h**. a, b, c, d = Me-Gruppen; 1, 2 = H-Atome der CH-Gruppe der *i*Pr-Reste.

Für **1h** wird von einer nahezu planaren Koordination am N-Atom ausgegangen. Die Geometrie am N-Atom ist der im iPr_3N mit eingeebnetem NC_3 -Gerüst vergleichbar, für das kürzlich durch Elektronenbeugung eine angenäherte C_3 -Symmetrie ermittelt und durch geometrieoptimierte Näherungsberechnungen belegt wurde [11a]. Bei der Interpretation der Temperaturabhängigkeit des 1H -NMR-Spektrums von **1h** sind neben der Inversion am N-Atom die Rotation um die C-N- und P-N-Bindung zu berücksichtigen (Abb. 2b). Die Barrieren der beiden ersten dynamischen Prozesse sollten in **1h** ähnlich niedrig sein wie für das Triisopropylamin errechnet (*ca.* 2.0 kcal/mol). Über die Einschränkung der freien Drehbarkeit um die P-N-Bindung in Chlor(dialkylamino)phenylphosphanen berichteten Cowley *et al.* und Imberg *et al.* [11b]. Aus der Temperaturabhängigkeit des 1H -NMR-Spektrums von $Me_2N(Cl)PPh$ ermittelten sie für die Rotationsbarriere einen Wert von *ca.* 12 kcal/mol. Die P-N-Rotationsbehinderung ist somit als Hochenergieprozess für die im 1H -NMR-Spektrum von **1h**

angezeigte Inäquivalenz der Methin-H-Atome verantwortlich. In den P-N-Rotameren **H** und **I** (bzw. **G** und **J**, Abb. 2b) sind die C-H-Gruppierungen jeweils inäquivalent. Anhand der Karplus-Beziehung zwischen Dihedralwinkel und vicinalen P-H-Kopplungskonstanten in P-N-C-H-Systemen [11c] läßt sich ableiten, daß im Konformerengleichgewicht von **1h** (mit den sehr unterschiedlichen Werten für $^3J(P-H)$ der beiden C-H-Gruppierungen, 18.3 bzw. 3.5 Hz) bevorzugt das C-N-Rotamer **K** des H-C-N(P)-C-H-Gerüsts vorliegt. Für die "U"- oder "W"-Konformation (**K'**, **K''**) wären sehr ähnliche Kopplungskonstanten $^3J(P-H)$ zu erwarten, da die Dihedralwinkel in den jeweiligen P-N-C-H-Einheiten gleich sind (0° bzw. 180°). In den P-N-Rotameren **H** und **I** (bzw. **G** und **J**) sind alle Methylgruppen infolge der asymmetrischen Substitution am P-Atom diastereotop. Durch den in Abb. 2b skizzierten Austauschprozeß (freie Rotation um die C-N- und P-N-Bindung) werden die Methingruppierungen $CH_{(1)}$ und $CH_{(2)}$ der beiden *i*Pr-Reste äquilibriert, die Me-Gruppen Me_{a-d} werden dagegen nur paarweise äquivalent. Im 1H -NMR-Spektrum werden zwei gemittelte Resonanzen beobachtet.

In Übereinstimmung mit den aus dem temperaturabhängigen 1H -NMR-Spektrum abgeleiteten Befunden zeigt das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **1h** bei $20^\circ C$ ein verbreitertes Signal bei $\delta C = 47$ für die CH-Gruppierung neben zwei Signalen großer Halbwertsbreite bei δC *ca.* 26 und 24 für die CH_3 -Gruppen (Abb. 3a). Bei $-20^\circ C$ werden für die CH_3 -Gruppen drei Signale bei $\delta C = 26.2$, 24.4 ($^3J(PC) = 21.1$ Hz) und 21.4 ($^3J(PC) = 20.4$ Hz) im Intensitätsverhältnis von *ca.* 1:1:2 beobachtet. Für die CH-Gruppierungen erhält man zwei Dubletts bei $\delta C = 45.2$ ($^2J(PC) = 27.6$ Hz) und 48.8 ($^2J(PC) = 11.6$ Hz). Aus der Anordnung der "Cross-Peaks" im (^{13}C , 1H)-COSY-NMR-Spektrum bei $-20^\circ C$ ergeben sich unterschiedliche Vorzeichen für die Kopplungskonstanten $^3J(CH)$ und $^2J(CP)$ für die beiden C-H-Gruppierungen.

Das *sec*-Butylderivat **1b** enthält zwei chirale Zentren (C^* , P^*) und fällt daher als Gemisch von zwei Diastereomeren (*erythro*, *threo*) an, die sich in ihren δP -Werten (102.5, 101.9) geringfügig unterscheiden. In Übereinstimmung damit werden im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Tab. II) für die C-Atome C1 - C4 (Indizierung der C-Atome siehe Tab. II) jeweils doppelte Linienansätze (Dubletts von Dubletts,

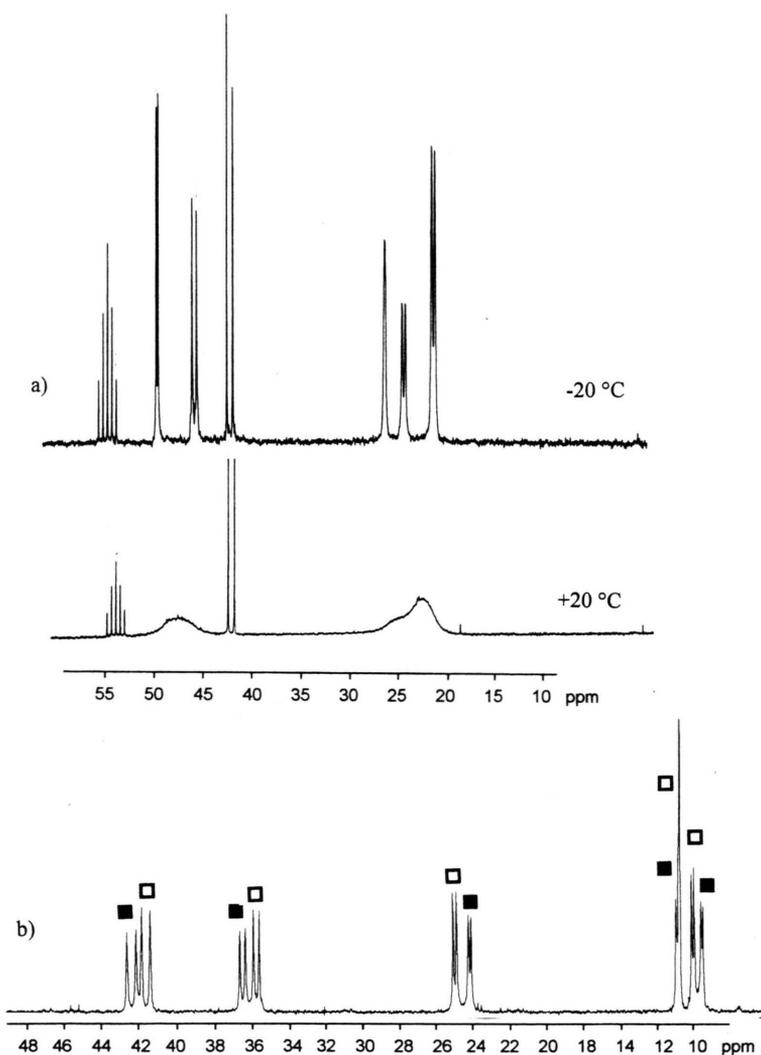


Abb. 3. a) 62.9 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1h** bei 20 °C und -20 °C; b) 100.6 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1b** (■, □ = Diastereomere), Lösungsmittel CH_2Cl_2 .

Singulets) beobachtet (Abb. 3b). Dies zeigt an, daß die $\text{R}(\text{Cl})\text{P}$ -Gruppe konfigurationsstabil ist. Berechnungen der Inversionsbarriere [12a] für Halogenphosphate ergaben Werte von 20 bis 35 kcal/mol. Dementsprechend gelingt es, unsymmetrisch substituierte Chlorphosphate, wie z. B. (+)(R)- und (-)(S)-*t*Bu(Ph)PCl, enantiomerenrein darzustellen, die allerdings ihre optische Aktivität im Verlauf einiger Stunden verlieren [12b]. Auch die Ablösung von (R)- oder (S)-*i*Pr(Ph)PCl aus diastereomerenreinen Pd(II)-Komplexen ist mit einer raschen Racemisierung der Chlorphosphate verbunden [13].

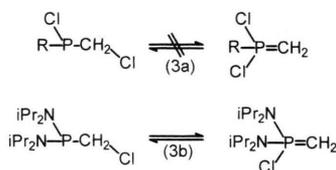
Die von Wieber und Eichhorn [14] beschriebene intermolekulare Austauschreaktion zwischen

$\text{Me}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ und NH_4Cl , die zum Kollabieren des ^1H -NMR-Multiplettsignals der CH_2-Cl -Gruppierung zu einem Dublett führte, konnte unter den gleichen Bedingungen für die sperrig substituierten Chlormethylchlorphosphate $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ($\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}, \text{Cyclohexyl}$) von uns nicht beobachtet werden. Durch Chlor/Brom-Austausch an den Chlormethylchlorphosphanen $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_{11}$) mit Magnesiumbromidmonoetherat (Gl. (2h, 2i)) erhält man ausschließlich die P-Brom-Derivate **1j** und **1k**, ein Halogenaustausch an der CH_2-Cl -Gruppe findet nicht statt. Die Darstellung von **1k** gelingt in einer Einstufensynthese ausgehend von **1** durch Umsetzung mit Cyclohexylmagnesiumbromid und anschließende

Tab. II. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1a** - **1k**, **2a**, **2b**, **3**, **4**, **7a** - **7c**. Chemische Verschiebung rel. zu TMS intern, Kopplungskonstanten in Hz^a.

| | | δC | $^nJ(\text{PC})$ | | | δC | $^nJ(\text{PC})$ |
|-----------|---|------------------------|------------------------|---|----------------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1a | CH ₂ -Cl | 41.7 | 46.8 (¹ J) | 2a | CH ₂ -Cl | 44.5 | 95.7 (¹ J) |
| | CH-P | 39.2 | 30.5 (¹ J) | | CH-P | 28.2 | 127.6 (¹ J) |
| | CH ₂ -CH ₂ | 27.1 | 17.3 (² J) | | CH ₂ -CH ₂ | 23.7 | 51.1 (² J) |
| | | 26.4 | 17.3 (² J) | | | 25.7 | 30.3 (² J) |
| | CH ₂ -CH ₂ | 26.3 | 13.2 (³ J) | | CH ₂ -CH ₂ | 26.5 | 13.1 (³ J) |
| | 26.6 | 10.2 (³ J) | | 30.6 | 19.9 (³ J) | | |
| 1b | CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ | 26.0 | | CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ | 26.5 | 5.5 (⁴ J) | |
| | CH ₂ -Cl | 42.2 ^b | 48.8 (¹ J) | 2b | CO | 211.0 | 10.0 (² J) |
| | | 41.5 | 45.8 (¹ J) | CH ₂ -Cl | 52.8 | 47.3 (¹ J) | |
| | CH-P | 36.3 | 29.5 (¹ J) | C/1 | 121.7 | | |
| | | 35.6 | 32.6 (¹ J) | C/2 | 148.4 | | |
| | CH ₂ -CH ₃ | 24.8 | 19.3 (² J) | C/3 | 122.0 | | |
| | | 24.0 | 15.3 (² J) | C/4 | 147.1 | | |
| | 12.0 | 13.2 (² J) | CCH/2 | 33.8 | 5.8 (³ J) | | |
| | 11.5 | 10.2 (² J) | CCH/2 | 22.9 | | | |
| 1c | CH ₃ -CH ₂ | 12.6, 12.8 | 15.3 (³ J) | | 24.1 | | |
| | CH ₂ -Cl | 46.8 | 50.0 (¹ J) | CCH/4 | 34.1 | | |
| | C/1 | 132.0 | 75.5 (¹ J) | CCH/4 | 24.6 | | |
| | C/2 | 148.9 | 19.1 (² J) | CO | 211.0 | 10.0 (² J) | |
| | C/3 | 123.6 | 7.7 (³ J) | 3 | P=CH ₂ | -10.6 | 3.6 (¹ J) |
| | C/4 | 153.3 | 2.4 (⁴ J) | CH-P | 60.0 | 14.6 (¹ J) | |
| | CCH/2 | 39.6 | 6.0 (³ J) | CH ₂ -CH ₂ | 25.1 | 1.8 (² J) | |
| | CCH/2 | 34.3 | 8.4 (⁴ J) | CH ₂ -CH ₂ | 26.1 | 12.7 (³ J) | |
| | CCH/4 | 35.1 | | CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ | 29.3 | 3.3 (⁴ J) | |
| | CCH/4 | 31.1 | | CO | 210 ^e | | |

Umhalogenierung des Cl/Br-Produktgemisches mit MgBr₂·Et₂O (Gl. (2i)).



Die Verbindungen **1a** - **1e** und **1g** - **1i** liegen innerhalb der Grenzen der Nachweisempfindlichkeit der Kernresonanzspektroskopie ausschließlich in der Chlormethylchlorphosphanform vor. Die Bildung von P-Chloryliden Cl₂(R)P=CH₂ durch 1,2-(C→P) chlorotrope Umlagerung [15] der Chlorphosphane Cl(R)P-CH₂-Cl (Gl. (3a)), wie sie etwa für das (iPr₂N)₂P-CH₂-Cl beschrieben wurde (Gl. (3b)) [16], tritt hier nicht auf. Dies wird auch durch die Größe der Kopplungskonstanten ¹J(PC) für die P-CH₂-Gruppierungen in **1a** - **1e** und **1g** - **1i** (ca. 35 - 55 Hz) belegt, die für P-Chlorylide im Bereich von 100 - 150 Hz liegen sollten.

Enthalogenierung der Chlormethylchlorphosphane **1a**, **1c**, **1d** mit überschüssigem Fe₂(CO)₉

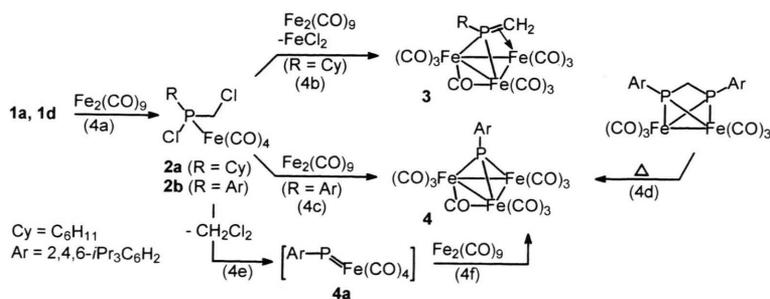
Um Informationen über den Einfluß sterischer Faktoren auf die Produktbildung bei der reduktiven Enthalogenierung der Chlormethylchlorphosphane mit Fe₂(CO)₉ zu erhalten, wurden die Derivate **1a**, **1c** und **1d** mit aliphatischen (C₆H₁₁) und aromatischen Substituenten (2,4,6-R'₃C₆H₂, R' = *i*Pr, *t*Bu) unterschiedlicher Sperrigkeit eingesetzt. **1a** reagiert mit Fe₂(CO)₉ bei 20 °C im molaren Verhältnis von 1:1 primär unter Bildung des Fe(CO)₄-Komplexes **2a** (Gl. (4a)). Mit überschüssigem Metallcarbonyl bildet sich, wie bereits für die Chlormethylchlorphosphane R(Cl)P-CH₂-Cl (R = *i*Pr, *t*Bu, NEt₂, N(*i*Pr)₂, NPh₂, O-Ar) beschrieben [4], der Phosphaalkencluster **3** (Gl. (4b)), der anhand seiner ³¹P{¹H}-NMR- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten eindeutig identifiziert werden konnte (Tab. I, II).

Wird dagegen das Chlormethylchlorphosphan **1d** mit Fe₂(CO)₉ bei 20 °C im molaren Verhältnis 1:1 umgesetzt, so bildet sich primär zwar der Fe(CO)₄-

Tab. II (cont).

| | | δC | $^n J(PC)$ | | | δC | $^n J(PC)$ | |
|-----------|---|---------------------------------------|------------------------|-----------|----------------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------|
| 1d | CH ₂ -Cl | 48.6 | 53.2 (¹ J) | 4 | C/1 | 123.6 | | |
| | C/1 | | | | C/2 | 255.3 | 10.7 (² J) | |
| | C/2 | 155.7 | 18.0 (² J) | | C/3 | 123.2 | 9.0 (³ J) | |
| | C/3 | 121.9 | | | C/4 | 155.9 | 3.2 (⁴ J) | |
| | | 122.2 | | | CCH/2 | 31.9 | 12.1 (³ J) | |
| | C/4 | 148.5 | | | CCH/2 | 24.9 | | |
| | CCH/2 | 34.3 | 5.5 (³ J) | | CCH/4 | 34.4 | | |
| | CCH/2 | 23.6 | | | CCH/4 | 23.4 | | |
| | | 24.1 | | | 7a | P=CH ₂ | 0.02 | 3.7 (¹ J) |
| | | 33.55 | | | | C/1 | 143.1 | 3.7 (² J) |
| 1e | CH ₂ -Cl | 43.0 | 34.5 (¹ J) | | C/2 | 127.8 | 2.8 (³ J) | |
| | C/1 | 144.4 | 0.5 (² J) | | C/3 | 129.7 | | |
| | C/2 | 126.0 | 6.9 (³ J) | 7b | C/4 | 126.9 | 0.8 (⁵ J) | |
| | C/3 | 129.5 | | | P-CH ₃ | 19.1 | 23.6 (¹ J) | |
| | C/4 | 126.5 | | | C/3-C/6, C/8-C/10 ^{c,d} | 117.6 | | |
| | | | | | 120.7 | | | |
| | | | | | 121.3 | | | |
| 1g | CH ₂ -Cl | 42.5 | 37.8 (¹ J) | | | 121.3 | | |
| | CH ₂ -N | 43.1 | 10.3 (² J) | | | 124.9 | | |
| | CH ₂ -CH ₃ | 14.2 | 5.5 (³ J) | | | 127.7 | 0.7 (¹ J) | |
| 1h | CH ₂ -Cl | 41.8 | 37.6 (¹ J) | | | 129.1 | | |
| | CH-N | 47 ^f | | | | 130.1 | | |
| 1i | CH-CH ₃ | 22.9 ^f , 25.0 ^f | | | C/1, C/2, C/7 ^{c,d} | 143.3 | 1.6 (² J) | |
| | CH ₂ -Cl | 45.1 | 39.1 (¹ J) | | | 146.6 | 15.3 (² J) | |
| | C/1 | 135.0 | 33.9 (¹ J) | | | 154.4 | 27.6 (² J) | |
| | C/2 | 131.3 | 25.6 (² J) | | CO | 208.3 | 5.2 (² J) | |
| | C/3 | 128.6 | | | | 209.6 | 11.7 (² J) | |
| 1j | | | | | | 211.9 | 3.7 (² J) | |
| | CH ₂ -Cl | 48.5 | 53.3 (¹ J) | | | 213.6 | 34.9 (² J) | |
| 1k | CH ₂ -Cl | 40.1 | 52.5 (¹ J) | 7c | CH ₂ -Cl | 47.5 | 43.2 (¹ J) | |
| | CH-P | 38.1 | 33.8 (¹ J) | | | C/1 | 143.8 | |
| | CH ₂ -CH ₂ | 26.7 | 10.2 (² J) | | | C/2 | 128.2 | 5.7 (³ J) |
| | | 27.9 | 13.5 (² J) | | | C/3 | 129.4 | |
| | CH ₂ -CH ₂ | 26.3 | | | | C/4 | 128.0 | |
| | | 27.1 | 20 (³ J) | | | | | |
| | CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ | 30.4 | | | | | | |

^{a)} Lösungsmittel CDCl₃ (**1a**, **1k**, **2a**, **2b**, **4**, **7c**), CD₂Cl₂ (**1c**, **1d**, **1e**, **1i**, **7a**, **7b**), C₆D₆ (**1b**, **1g**, **1h**, **1j**, **3**); ^{b)} Diastereomere; ^{c)} Zuordnung nicht sicher; ^{d)} Indizierung der C-Atome siehe Formel; ^{e)} Multiplett, nicht aufgelöst; ^{f)} breit.



Komplex **2b** (Gl. (4a)), mit überschüssigem Metallcarbonyl erhält man jedoch die Verbindung **4**,

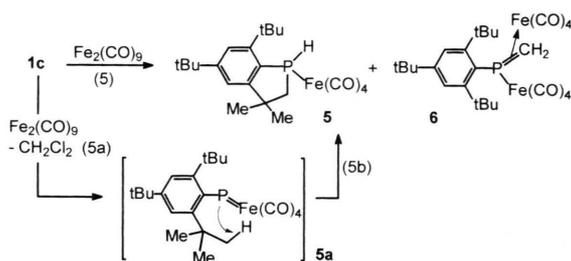
der die Struktur eines μ_3 -Phosphinidenclusters zukommt (Gl. (4c)). Dies wird durch die starke Tief-

feldverschiebung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals ($\delta\text{P} = 409.1$) [17] (Tab. I), die Analyse des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (Tab. II) und das IR-Spektrum [18] belegt.

Die ungewöhnliche Bildung des μ_3 -Phosphinidenclustern **4** lässt sich mit dem intermediären Auftreten eines Komplexes **4a** mit terminalem μ_1 -Phosphiniden plausibel machen. **4a** kann formal aus **2b** durch Abspaltung von CH_2Cl_2 gebildet werden (Gl. (4e)). Es gelang jedoch nicht, CH_2Cl_2 im Reaktionsgemisch $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Über die clusterinduzierte Abspaltung von CH_2Cl_2 aus Chlormethylchlorphosphanen und dessen ^{13}C -NMR-spektroskopischem Nachweis im Reaktionsgemisch berichteten wir an anderer Stelle [4]. Der μ_3 -Phosphinidencluster **4** ist thermisch sehr stabil und bildet sich auch unter P-C-Fragmentierung des Bis- μ_2 -phosphidokomplexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[(\mu_2\text{-ArP})_2\text{CH}_2]$ (Ar = 2,4,6-*i*Pr $_3\text{C}_6\text{H}_2$) unter drastischen Bedingungen (120–130 °C) [17] (Gl. (4d)).

Die Umsetzung des extrem sperrig substituierten Chlormethylchlorphosphans **1c** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im molaren Verhältnis von 1:6 bei 20 °C liefert nach 24 stündiger Reaktionsdauer zwei Produkte. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches wird neben dem Signal des nicht umgesetzten **1c** ($\delta\text{P} = 67.8$) je ein Singulett bei $\delta\text{P} = 17.0$ (**5**) bzw. 6.0 (**6**) beobachtet (Gl. (5)). Die Bildung eines $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexes von **1c**, für den eine chemische Verschiebung δP von ca. 170 zu erwarten wäre [4], wird nicht beobachtet. Das Signal bei $\delta\text{P} = 17.0$ spaltet im ^{31}P -NMR-Spektrum in ein Dublett ($^1J(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}) = 360$ Hz) auf. Durch Vergleich seiner NMR-Daten mit denen der röntgenstrukturanalytisch identifizierten Verbindung, die von Cowley *et al.* [19] durch Umsetzung von 2,4,6-*t*Bu $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-P=C=O}$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhalten wurde, kann **5** die Struktur des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexes des sekundären 2,3-Dihydrobenzo[*b*]phosphols ($\delta\text{P} = 14.8$, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}) = 360$ Hz) zugeordnet werden. Das Singulett bei $\delta\text{P} = 6.0$ entspricht der Verbindung **6**, wie der Vergleich mit den NMR-Daten des von Appel *et al.* [20] durch Umsetzung von 2,4,6-*t*Bu $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-P=CH}_2$ erhaltenen Bis- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Phosphaalken-Komplexes ($\delta\text{P} = 6.47$) nahelegt. **6** wird durch reduktive Enthalogenierung von **3** mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gebildet.

Das Auftreten von **5** lässt sich mit der intermediären Bildung des terminalen Phosphiniden-

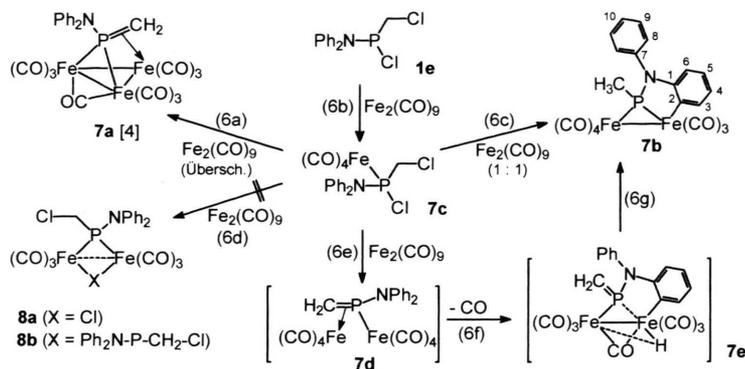


komplexes **5a** durch Abspaltung von CH_2Cl_2 aus dem $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex und anschließende Insertion des Phosphiniden-P-Atoms in die C-H-Bindung der Me-Gruppen einer der beiden *o*-ständigen *t*Bu-Substituenten plausibel machen (Gl. (5a, 5b)). Die Integration des Phosphinidens {P-Ar} in einen Fe_3P -Clusterverband wird im Gegensatz zu der analogen Umsetzung mit **1d** durch die Sperrigkeit des 2,4,6-*t*Bu $_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Substituenten blockiert.

Komplexbildung, Enthalogenierung und Metallierung von **1e** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Das Chlormethylchlorphosphan **1e** reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter Bildung des thermisch stabilen $\text{Fe}(0)$ -Komplexes $(\text{CO})_4\text{Fe-P}(\text{NPh}_2)(\text{Cl})\text{-CH}_2\text{-Cl}$ (**7c**) (Gl. (6b)). Während **7c** mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter Bildung des μ_3, η^2 -Phosphaalkenclustern **7a**, der röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde [4] (Gl. (6a)), weiterreagiert, liefert die Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im molaren Verhältnis 1:1 in Toluol unter Rückfluß überraschenderweise den Zweikernkomplex mit der Zusammensetzung von **7b** (Gl. (6c)). Im Reaktionsgemisch konnte weder der erwartete Chlorphosphidokomplex **8a** noch der Bis-phosphidokomplex **8b** nachgewiesen werden (Gl. (6d)). Ein zu **8b** analoger Komplex des Typs **D** (R = Cl) konnte jedoch bei der Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{Fe-Cl}_2\text{-P-CH}_2\text{-Cl}$ [4] mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhalten werden.

Die Verbindung **7b** weist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal ($\delta\text{P} = 240.7$) auf, das etwas außerhalb des für μ_2 -Phosphidokomplexe typischen Bereichs der chemischen Verschiebung δP liegt [21a]. Dies ist wohl auf den abschirmenden Effekt des an die Phosphidobrücke ankondensierten Fünfringsystems zurückzuführen [21b]. Im Massenspektrum wird der Molpeak bei $m/e = 521$ und davon durch Abspaltung von bis zu sieben CO-Liganden abgeleitete Fragmentationenpeaks beobachtet. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signal bei $\delta\text{C} = 19.1$



Tab. III. Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **1a** - **1l**. Chemische Verschiebung δH rel. zu TMS intern., Kopplungskonstanten in Hz^a.

| | $\text{CH}_2\text{-Cl}$ H_a | H_b | $^2J(\text{H}_a\text{H}_b)$ | $^2J(\text{H}_a\text{P})$ | $^2J(\text{H}_b\text{P})$ | $\text{R}^{b,c}$ |
|-----------------------|---|--------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| 1a | 3.44 | 3.53 | 12.71 | 15.6 | 4.9 | 1.8 m, 1.6 m, 1.1 m |
| 1b | 3.6 - 3.4 m 4.0 - 3.87 m | | | | | 2.0 - 0.8 m 2.1 m, 1.7 m, 1.48 m, 1.2 m, 1.09 m |
| 1e | 3.37 | 3.23 | 12.21 | 21.36 | -0.26 | 6.8 - 7.3 m |
| 1g | 3.73 | 3.45 | 12.73 | 21.94 | -0.1 | 0.95 (7.1) ^d , 2.92 m |
| 1h | 3.73 | 3.40 | 12.72 | 24.98 | ~ 0 | 1.09, 1.01, 3.3 ^e |
| 1 | 3.60 ^f | | | 15.9 ^f | | |
| 1j | 3.10 ^f | | | 16.0 ^f | | |
| 1l^g | 3.42 | 3.40 | 12.21 | | | 0.8, 0.9 m ⁱ , 1.9 m ^h |

^a) Lösungsmittel C_6D_6 (**1**, **1a**, **1b**, **1e**, **1g**, **1h**, **1j**), CD_2Cl_2 (**1b**); ^b) P-R, P-NR₂-Gruppe; ^c) m = Multiplett; ^d) $^2J(\text{HH})$; ^e) Signal verbreitert, CD_2Cl_2 ; ^f) CH_2 -Gruppe, $^2J(\text{PH})$; ^g) $i\text{Pr}(\text{Cl})\text{P-CH}_2\text{-Cl}$; ^h) CH-Gruppierung, Multiplett ($^3J(\text{HH})$, $^3J(\text{PH})$); ⁱ) Me-Gruppen, diastereotop, $(\text{CH}_3)_a$: 0.8, $^3J(\text{HH}) = 7.1$, $^3J(\text{PH}) = 17.3$ Hz; $(\text{CH}_3)_b$: 0.9, $^3J(\text{HH}) = 7.0$, $^3J(\text{PH}) = 12.9$ Hz.

(Dublett, $^1J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 23.6$ Hz) zeigt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum Quartettfeinstruktur ($^1J(^{13}\text{C-}^1\text{H})$) und belegt das Vorliegen einer P-gebundenen CH_3 -Gruppe in **7b**. Drei ($\delta\text{C} = 143.3, 146.6$ und 154.4) der insgesamt zehn Signale der aromatischen C-Atome zeigen keine $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ -Dublettaufspaltung und werden daher C1, C2 und C7 zugeordnet (Indizierung der C-Atome siehe Gl. (6c)). Für die CO-Liganden werden vier Signale im Intensitätsverhältnis von ca. 4:1:1:1 beobachtet (Abb. 4), die durch Kopplung zum P-Atom in Dubletts aufgespalten sind. Das intensive Signal bei $\delta\text{C} = 208.3$ läßt sich den CO-Liganden der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppierung zuordnen, die ihre Position (axial, äquatorial) rasch austauschen [22]. Von den drei Signalen der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit läßt sich das mit der größten Kopplungskonstante $^2J(\text{PC})$ der *trans*-ständigen CO-Gruppe ($\delta\text{C} = 213.6, 34.9$ Hz), die beiden mit den kleineren Kopplungskonstanten den *cis*-ständigen CO-Gruppen zuordnen ($\delta\text{C} = 209.6; 11.7$ Hz; $\delta\text{C} = 211.9; 3.7$ Hz).

Auf der Basis der spektroskopischen Befunde kommt **7b** daher die Struktur eines Phosphidokomplexes mit *ortho*-metallierter $\text{P}(\text{Me})\text{NPh}_2$ -Brücke zu. Die Bildung von **7b** läßt sich mit dem intermediären Auftreten des μ_2, η^2 -Phosphaalkenkomplexes **7d** (Gl. (6e)), gefolgt von der oxidativen Addition des *ortho*-ständigen H-Atoms einer der Ph-Reste der Ph_2N -Gruppe an $\text{Fe}(0)$ (Gl. (6f)) und der 1,3-Wasserstoffverschiebung vom Eisen an das C-Atom der CH_2 -Gruppierung plausibel machen (Gl. (6g)).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Arbeitsmethoden und -geräte siehe Ref. [4]. $\text{Cl}_2\text{P-CH}_2\text{-Cl}$ wurde analog zu der in der Literatur beschriebenen Methode hergestellt [5].

Darstellung von **1a** und **1b**

Zur Lösung von jeweils 30.2 g (200 mmol) Chlormethyldichlorphosphan in 100 ml Diethylether wurden

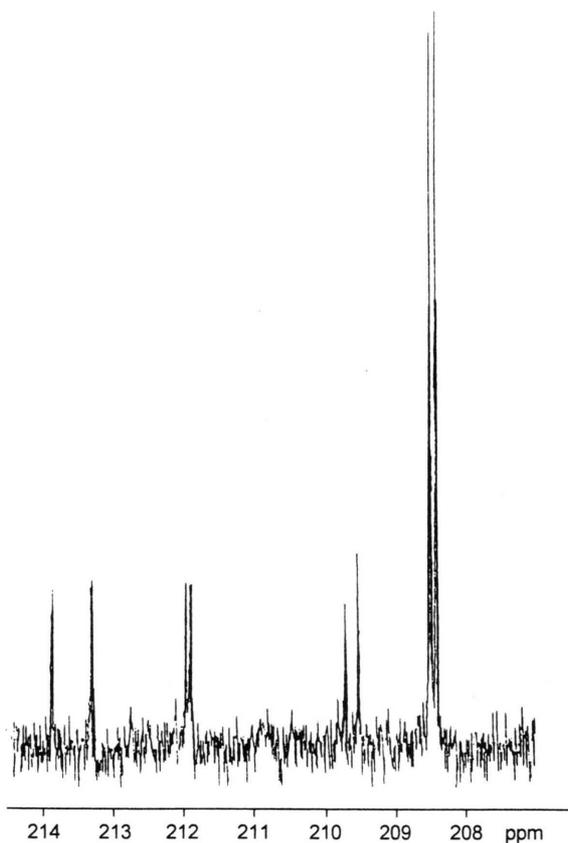


Abb. 4. 62.9 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7b**. CO-Liganden.

innerhalb von 1 h bei -70°C jeweils 100 ml einer 2 M etherischen Lösung von Cyclohexylmagnesiumchlorid bzw. *sec*-Butylmagnesiumchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei -70°C gerührt und anschließend auf 20°C erwärmt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde in 150 ml Petrolether 40/60 aufgenommen und von Magnesiumchlorid abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde aus dem Filtrat bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand i. Vak. (0.2 mbar) fraktionierend destilliert. Ausbeuten: 20.0 g (50 %) **1a**, 17.8 g (51 %) **1b**. Siedep. **1a**: 53°C (0.2 mbar); **1b**: 60°C (0.2 mbar).

1a: $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{P}$ (199.1) **1b**: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{P}$ (173.02)
 Ber. C 42.24 H 6.58 %, Ber. C 34.71 H 6.40 %
 Gef. C 42.42 H 6.48 %, Gef. C 34.83 H 6.41 %

Darstellung von **1c** und **1d**

6.51 g (20 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol bzw. 5.66 g (20 mmol) 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol wurden in je 30 ml frisch destilliertem THF gelöst, auf -78°C abgekühlt und anschließend jeweils mit 9.6 ml (20

mmol) einer 15-proz. Butyllithiumlösung versetzt. Nach 72 h Rühren wurde zu den Reaktionslösungen je 3.03 g (20 mmol) $\text{Cl}_2\text{P-CH}_2\text{-Cl}$ getropft und nach Aufwärmen auf R. T. weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. (20°C , 1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand aus Toluol umkristallisiert (**1c**). Ausbeuten: 3.25 g (45 %) **1c**, 3.37 g (53 %) **1d**.

1c: $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{P}$ (361.3) **1d**: $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{P}$ (318.1)
 Ber. C 63.16 H 8.65 %, Ber. C 60.36 H 7.92 %
 Gef. C 63.29 H 9.02 %, Gef. C 60.22 H 8.12 %

Molmassen (M^+ , *m/e*): 361 (**1c**), 318 (**1d**).

Darstellung von **1g** und **1h**

Je 4.55 g (30 mmol) **1**, gelöst in 20 ml Petrolether 40/60, wurden mit 4.21 g (29 mmol) $\text{Et}_2\text{N-SiMe}_3$ bzw. 5.03 g (29 mmol) *iPr* $_2\text{N-SiMe}_3$ versetzt und 12 bzw. 72 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des Trimethylchlorosilans i. Vak. (20°C , 1 mbar) und anschließende fraktionierende Destillation des verbleibenden Rückstands i. Vak. (20°C , 2 mbar) fielen **1g** und **1h** in analysenreiner Form an. Ausbeuten: 5.02 g (92 %) **1g**, 6.11 g (97 %) **1h**.

1g: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NP}$ (187.0)
 Ber. C 32.08 H 6.47 %
 Gef. C 32.08 H 6.33 %

Molmasse (M^+ , *m/e*): 187.

1h: $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{NP}$ (215.0)
 Ber. C 38.91 H 7.46 N 6.48 %
 Gef. C 38.11 H 7.37 N 6.69 %

Molmasse (M^+ , *m/e*): 215.

Darstellung von **1i**

5.33 (28.5 mmol) **1g** wurden in 30 ml Petrolether 40/60 gelöst und bei -78°C mit 12 g einer 20-proz. Lösung von Phenylmagnesiumchlorid in Hexan versetzt. Anschließend wurde solange etherische HCl zugetropft, bis keine Fällung von Diethylammoniumchlorid mehr zu beobachten war. Die Ammoniumsalze und MgCl_2 wurden abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. (20°C , 1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand an einem Kühlfinger (-78°C) i. Vak. (40°C , 0.1 mbar) umkondensiert. Ausbeute: 1.64 g (30 %).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_2\text{P}$ (192.0)
 Ber. C 43.56 H 3.68 %
 Gef. C 42.89 H 3.01 %

Darstellung von **1j** und **1k** durch Brom/Chloraustausch; Darstellung von **1j**

Zur Lösung von 1.5 g (10.0 mmol) **1** in 30 ml Diethylether wurden 5.2 g (20.0 mmol) feingepulvertes $\text{MgBr}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ gegeben und die Reaktionsmischung bei 20°C gerührt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte, daß die Umsetzung nach 1 h vollständig abgelaufen war. Die Magnesiumsalze wurden

abfiltriert und mit 20 ml Ether nachgewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. aus dem Filtrat wurde **1j** durch Kurzwegdestillation (135 - 136 °C, 0.02 mbar) in reiner Form erhalten. Ausbeute: 1.92 g (80 %).

CH₂Br₂CIP (240.3)

Ber. C 4.99 H 0.84 %,
Gef. C 5.01 H 1.08 %.

Darstellung von **1k**

Eine Lösung von 4.55 g (30.0 mmol) **1** in 30 ml Tetrahydrofuran wurde bei -30 °C mit 5.6 g (30 mmol) Cyclohexylmagnesiumbromid versetzt und die Reaktionsmischung 1 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Anteile aus dem Reaktionsgemisch i. Vak. (20 °C, 1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt. Der feste Rückstand wurde in 50 ml Diethylether gelöst, die Lösung mit 10.4 g (40.0 mmol) MgBr₂·Et₂O versetzt und 3 h bei R. T. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit insgesamt 100 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Abziehen des Dichlormethans wurde der verbleibende Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. Ausbeute: 5.1 g (70 %).

C₇H₁₃BrCIP (243.5)

Ber. C 34.53 H 5.38 %,
Gef. C 34.49 H 5.36 %.

Enthalogenierung von **1a** mit Fe₂(CO)₉

Zu einer Suspension von 3.64 g (10 mmol) Fe₂(CO)₉ in 20 ml Petrolether 40/60 wurden 1.99 g (10 mmol) **1a** gegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei R. T. gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. (20 °C, 1 mbar) abgezogen. Ausbeute: 1.28 g (35 %) **2a**. Eine Lösung von 1.1 g (3 mmol) des Eisentetracarbonylkomplexes **2a** in 20 ml Petrolether 40/60 wurde mit 10.92 g (30 mmol) Fe₂(CO)₉ versetzt und 1 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (20 °C, 0.1 mbar) wurde zweimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die säulenchromatographische Aufarbeitung der Extrakte (Kieselgel Si 60, Laufmittel Petrolether 40/60) lieferte **3** als blaugrünen Festkörper. Ausbeute: 0.6 g (35 %).

3: C₁₇H₁₃Fe₃O₁₀P (575.8)

Ber. C 35.46 H 2.28 %,
Gef. C 35.95 H 2.86 %.

Molmasse (M⁺, *m/e*): 575. IR-Spektren (cm⁻¹, Lösungsmittel *n*-Hexan, s = scharf, w = schwach, m = mittel, b = breit, sh = Schulter): **2a**: 2070 m, 2010 s, 1980 s; **3**: 2085 m, 2054 m, 2020 s, 2007 s, 2001 sh, 1990 sh, 1972 sh, 1865 m.

Darstellung von **4**

Zu einer Suspension von 3.64 g (10 mmol) Fe₂(CO)₉ in 30 ml Petrolether 40/60 wurden 3.18 g (10 mmol) **1d** gegeben und das Reaktionsgemisch 12 h gerührt. Der nach Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Vak. (20 °C, 0.1 mbar) verbleibende Rückstand (**2b**) wurde durch Kurzwegdestillation gereinigt. 1.46 g (3 mmol) **2b** und 10.92 g (30 mmol) Fe₂(CO)₉ wurden in 20 ml Petrolether 40/60 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und von Fe(CO)₅ i. Vak. (20 °C, 1 mbar) wurde der Rückstand in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und über eine Säule (Kieselgel Si 60, 2 cm Durchmesser, 20 cm Länge) getrennt. Nach Eluieren mit Petrolether 40/60 und Dichlormethan (8:2) blieb eine rote Fraktion, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (20 °C, 1 mbar) **4** in Form roter Kristalle erhalten wurde. Ausbeuten: 2.05 g (42 %) **2b**, 0.61 g (30 %) **4**.

4: C₂₅H₂₃Fe₃O₁₀P (681.9)

Ber. C 44.03 H 3.40 %,
Gef. C 43.68 H 3.31 %.

IR-Spektren (cm⁻¹, *n*-Hexan): **2b**: 2062, 2020 m, 1995 s, 1965 s; **4**: 2080 s, 2039 s, 2028 s, 2010 s, 1997 m, 1994 m, 1981 w, 1968 w, 1852 b.

Darstellung von **7b**

Zu einer Suspension von 3.64 g (10 mmol) Fe₂(CO)₉ in 30 ml Petrolether 40/60 wurden 2.84 g (10 mmol) **1e** gegeben und das Reaktionsgemisch 12 - 16 h bei R. T. gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Vak. verblieb ein roter Feststoff (**7c**), der aus *n*-Hexan umkristallisiert wurde. Ausbeute: 2.26 g (50 %).

Die Lösung des vorstehend erhaltenen Komplexes **7c** (2.26 g; 5 mmol) in Toluol wurde mit 1.82 g (5 mmol) Fe₂(CO)₉ versetzt und 24 h am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (20 °C, 1 mbar) abgezogen, der Rückstand in 10 ml Petrolether 40/60 aufgenommen und über eine 2 cm Kieselgelschicht Si 60 filtriert. Das Filtrat wurde dünnstichtchromatographisch (PSC-Platten, Kieselgel Si 60, Schichtdicke 2 mm, Laufmittel Petrolether 40/60) gereinigt. Die rot gefärbte Fraktion wurde abgetrennt und mit 30 ml Dichlormethan eluiert. **7b** fiel nach Abziehen des Lösungsmittels als rotes, nicht kristallisierendes Öl an. Ausbeute: 0.47 g (18 %).

7b: C₂₀H₁₂Fe₂NO₇P (521.7)

Ber. C 46.10 H 2.32 N 2.68 %,
Gef. C 45.09 H 3.08 N 2.91 %.

Molmasse (M⁺, *m/e*): 521. IR-Spektren (cm⁻¹, *n*-Hexan.): **7c**: 2070 s, 1992 s, 1968 s, 1962 s; **7b**: 1997 s, 1986 s, 1978 s, 1972 m, 1965 sh, 1960 sh.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* **99**, 765 (1987).
- [2] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5046 (1976); H. Nakazawa, W. E. Buhro, G. Bertrand, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **23**, 3431 (1984).
- [3] S. Adelt, F. Bitterer, J. Fischer, J. Rothe, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **125**, 1999 (1992); F. Bitterer, D. J. Brauer, F. Dörrenbach, F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1131 (1991).
- [4] D. J. Brauer, A. Ciccu, J. Fischer, G. Heßler, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **462**, 111 (1993).
- [5] K. Karaghiosoff, C. Cleve, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **28**, 289 (1986).
- [6] S. Freeman, M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1399 (1987); M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3963.
- [7] K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, *Chem. Ber.* **123**, 995 (1990).
- [8] a) D. J. Brauer, F. Bitterer, F. Dörrenbach, G. Heßler, O. Stelzer, C. Krüger, F. Lutz, *Z. Naturforsch.* **51b**, 1183 (1996);
b) A. W. Frank, in G. M. Kosolapoff, L. Maier (Herausg.): *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 4, S. 255, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1972).
- [9] R. J. Abraham, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **39**, 216 (1961).
- [10] a) H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *J. Phys. Chem.* **72**, 2666 (1968);
b) W. G. Bentrude, W. N. Setzer in "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Organic Compounds and Metal Complexes", S. 365, Herausg. J. G. Verkade, L. D. Quin, VCH Publishers Inc., Deerfield Beach, 1987; D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 819;
c) J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1469.
- [11] a) H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **103**, 193 (1991);
b) A. H. Cowley, M. S. Dewar, W. R. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4185 (1968); D. Imberg, H. Friebohn, *Z. Naturforsch.* **23b**, 759 (1968);
c) D. C. H. Bigg, R. Spratt, B. J. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 107; R. Kraemer, J. Navech, *J. Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 3580.
- [12] a) R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 773 (1971); K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Chem. Rev.* **94**, 1375 (1994);
b) J. Omelanczuk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1718.
- [13] M. Pabel, A. C. Willis, S. B. Wild, *Tetrahedron Asymmetry* **6**, 2369 (1995).
- [14] M. Wieber, B. Eichhorn, *Chem. Ber.* **106**, 2733 (1973).
- [15] O. I. Kolodyashnyi, D. B. Golokhov, *Zh. Obshch. Khim.* **59**, 2454 (1989); O. I. Kolodyashnyi, *Z. Chem.* **29**, 396 (1989).
- [16] O. I. Kolodyashnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **60**, 1727 (1990).
- [17] F. Bitterer, D. J. Brauer, F. Dörrenbach, J. Fischer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1529 (1992).
- [18] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **282**, 23 (1985); F. Bitterer, S. Kucken, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **49b**, 1223 (1994).
- [19] A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **21**, 81 (1988); D. A. Champion, A. H. Cowley, *Polyhedron* **4**, 1791 (1985).
- [20] R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* **293**, 213 (1985).
- [21] a) A. J. Carty, S. A. MacLaughlin, D. Nucciarone, loc. cit. [10b], S. 559;
b) P. E. Garrou, *Inorg. Chem.* **14**, 1435 (1975).
- [22] F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4422 (1974); F. A. Cotton, B. E. Hanson, J. D. Jamerson, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3293 (1977).