

Phosphor(III)- und Phosphor(V)-Verbindungen mit Ferrocenolato- und 1,1'-Ferrocendiolo-Substituenten

Max Herberhold *, Albrecht Hofmann, Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Germany

Eingegangen am 6 August 1997

Abstract

Starting from ferrocenol, FcOH , and various chlorides of both three and five valent phosphorus, a series of mono- to trinuclear ferrocenolato derivatives $\text{Ph}_{3-n}\text{P}(\text{O}^i\text{Fc})_n$ ($n = 1$ (**1**), 2 (**2**), 3 (**3**)), $(\text{FcO})_2\text{P}_2\text{N}_2^i\text{Bu}_2$ (**4**) as well as $\text{RP}(\text{E})(\text{O}^i\text{Fc})_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$; $\text{R} = \text{Cl}$ (**9a,b**), O^iFc (**10a,b**), Me (**11**), ^nBu (**12**), Ph (**13**), Fc (**14**)), has been prepared. The corresponding reactions of the bifunctional 1,1'-ferrocenediol, $\text{fc}(\text{OH})_2$, have been studied as a route to ferrocenophanes such as $\text{fcO}_2[\text{P}_2\text{N}_2^i\text{Bu}_2]$ (**5**), fcO_2PR ($\text{R} = \text{Cl}$ (**6**), Ph (**8**)), $\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Cl}$ (**15**), Me (**16**), ^nBu (**17**), Ph (**18**), ^iBu (**19**), Fc (**20**), O^iFc (**21**)), $\text{fcO}_2[\text{PO}_2^i\text{fc}]_2$ (**7**) and $\text{fcO}_2[\text{P}(\text{O})\text{O}_2^i\text{fc}]_2$ (**22**). The new compounds have been characterized by a consistent set of ^1H -, ^{13}C -, and ^{31}P -NMR spectroscopic data. In the case of 2-phenyl-1,3-dioxo-2-phospha-[3]ferrocenophane, fcO_2PPh (**8**), the molecular structure has been determined by a single crystal X-ray structure analysis.

Zusammenfassung

Ausgehend von Ferrocenol, FcOH , und ausgewählten Chloriden des drei- und des fünfwertigen Phosphors wurden ein- bis dreikernige Ferrocenolato-Derivate, $\text{Ph}_{3-n}\text{P}(\text{O}^i\text{Fc})_n$ ($n = 1$ (**1**), 2 (**2**), 3 (**3**)), $(\text{FcO})_2\text{P}_2\text{N}_2^i\text{Bu}_2$ (**4**) sowie $\text{RP}(\text{E})(\text{O}^i\text{Fc})_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$; $\text{R} = \text{Cl}$ (**9a,b**), O^iFc (**10a,b**), Me (**11**), ^nBu (**12**), Ph (**13**), Fc (**14**)), synthetisiert. Die entsprechenden Umsetzungen des bifunktionellen 1,1'-Ferrocendiols, $\text{fc}(\text{OH})_2$, wurden untersucht, um Ferrocenophane wie $\text{fcO}_2[\text{P}_2\text{N}_2^i\text{Bu}_2]$ (**5**), fcO_2PR ($\text{R} = \text{Cl}$ (**6**), Ph (**8**)), $\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Cl}$ (**15**), Me (**16**), ^nBu (**17**), Ph (**18**), ^iBu (**19**), Fc (**20**), O^iFc (**21**)), $\text{fcO}_2[\text{PO}_2^i\text{fc}]_2$ (**7**) und $\text{fcO}_2[\text{P}(\text{O})\text{O}_2^i\text{fc}]_2$ (**22**) darzustellen. Die neuen Verbindungen wurden anhand ihrer ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten charakterisiert. Im Falle des 2-Phenyl-1,3-dioxa-2-phospha-[3]ferrocenophans, fcO_2PPh (**8**), konnte die Molekülstruktur mit Hilfe einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Ferrocene; Phosphorus; Ferrocenolato substituents; Ferrocenophanes; NMR spectroscopy; X-ray structure analysis

1. Einführung

Die Verwendung ferrocenhaltiger Phosphane als metallorganische Liganden in der Koordinationschemie wurde ausführlich untersucht [1–12]. Da die entstehen-

den Komplexe die charakteristischen Eigenschaften des Ferrocen-Bausteins mit denen eines gegebenen Übergangsmetall-Komplexfragments verbinden, kommt ihnen in Hinblick auf die Entwicklung maßgeschneiderter Katalysatorsysteme steigende Bedeutung zu. Von besonderem Interesse sind Ferrocenylphosphan-Derivate, die chirale Gruppen tragen, da sie als Katalysatoren für enantioselektive Synthesen Anwendung finden könnten [13].

Abkürzungen: Fc, ferrocenyl, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4-)$; fc, 1,1'-ferrocenediyl, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-)_2$.

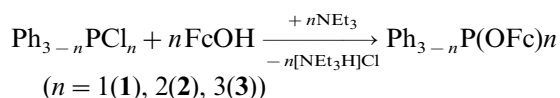
* Corresponding author. Fax: +49 921 552157.

Wir haben kürzlich über Darstellung, Struktur und Redoxverhalten ausgewählter Phosphor-Derivate mit ein, zwei oder drei Ferrocen-Einheiten berichtet [14]. Im folgenden stellen wir die gesamte Palette unserer Phosphor(III)- und Phosphor(V)-Verbindungen vor, die Ferrocenolato- und/oder 1,1'-Ferrocendiolo-Substituenten enthalten.

2. Synthese der Komplexe

2.1. Phosphor(III)-Verbindungen

Bisher sind nur wenige Ferrocenylchalkogenato-Derivate des dreiwertigen Phosphors bekannt [15]. Ausgehend von Ferrocenol und $\text{Ph}_{3-n}\text{PCl}_n$ ($n = 1, 2$) bzw. PCl_3 bilden sich ein- bis dreikernige Ferrocenoxy-Phosphane, $\text{Ph}_{3-n}\text{P}(\text{OFc})_n$ ($n = 1$ (**1**), 2 (**2**)) bzw. $\text{P}(\text{OFc})_3$ (**3**). Die Reaktionen wurden in THF bei -78°C durchgeführt.

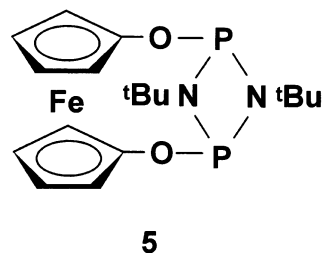


Triferrocenylphosphit **3** ist ein Ferrocenylester der im freien Zustand unbekannten phosphorigen Säure, $\text{P}(\text{OH})_3$. Der nach säulenchromatographischer Reinigung erhaltene gelbe Feststoff **3** ist luft- und hydrolysebeständig. Dagegen können **1** und **2** nur unter Schutzgas und Wasserausschluß längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Die Komplexe **1–3** sind unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Hexan oder Pentan, lösen sich aber gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen und in THF.

Als Beispiel für ein Aminochlorphosphan wurde schon früher 1,3-Di(tert.-butyl)-2,4-dichlor-diazadiphosphetidin mit 1,1'-Dilithio-ferrocendichalkogenolaten, $\text{fc}(\text{ELi})_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), umgesetzt [16]. Hierbei entstanden zweikernige [5.5]Ferrocenophane, die sich in Lösung nach einiger Zeit unter Bildung dreikerniger Ferrocenophane, $\text{fcE}_2[\text{PE}_2\text{fc}]_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), zersetzen.

In ähnlicher Weise reagiert Ferrocenol bei -78°C in Gegenwart von Triethylamin zum zweikernigen Komplex **4**, der nach der chromatographischen Reinigung in Form eines rotbraunen, luft- und hydrolyseempfindlichen, öligen Produktes erhalten wurde.

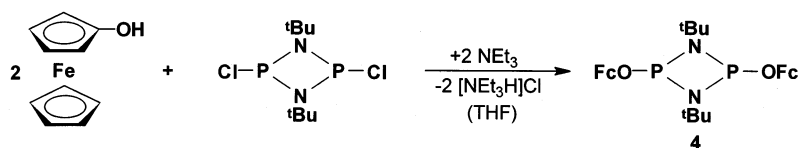
Die analoge Reaktion mit 1,1'-Ferrocendiolo führt unter vergleichbaren Versuchsbedingungen zum einkernigen [5]Ferrocenophan **5**. Dagegen besitzen die aus $\text{fc}(\text{ELi})_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) und 1,3-Di(tert.-butyl)-2,4-dichlor-diazadiphosphetidin entstehenden Reaktionsprodukte zweikernige [5.5]Ferrocenophan-Strukturen [16]. Die Molekülgröße von **5** konnte mit Hilfe der FD-Massenspektrometrie sichergestellt werden.

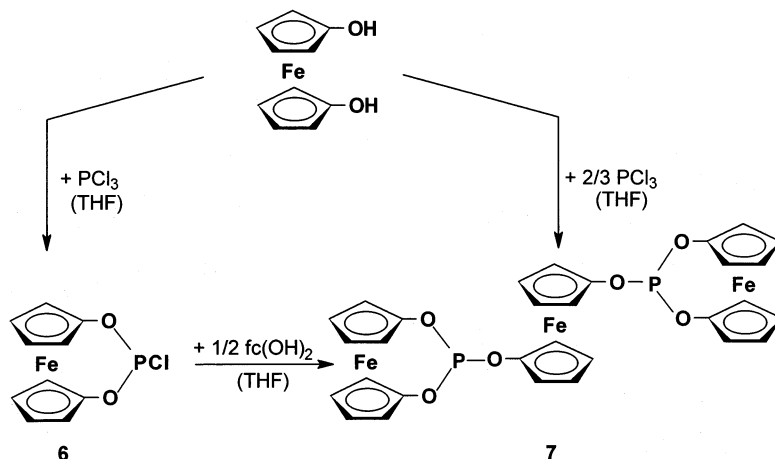


Unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit kann **5** auch in Lösung längere Zeit aufbewahrt werden; die Bildung eines dreikernigen Ferrocenophans, $\text{fcO}_2[\text{PO}_2\text{fc}]_2$ (**7**), wurde auch bei höheren Temperaturen nicht beobachtet. An der Luft ist **5** nur kurzzeitig beständig.

Schwefel- und selenhaltige 1,3-Dichalkogena-2-phospha-[3]ferrocenophane wurden in der Literatur ausführlich beschrieben [17–19]. Dagegen wurde bis jetzt als einzige sauerstoffhaltige Verbindung dieses Typs das 2-tert.-Butyl-1,3-dioxa-2-phospha-[3]ferrocenophan, $\text{fcO}_2\text{P}^t\text{Bu}$, untersucht [20]. Ausgehend von 1,1'-Ferrocendiolo und PCl_3 bzw. PhPCl_2 sollten nun weitere 1,3-Dioxa-2-phospha-[3]ferrocenophane synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

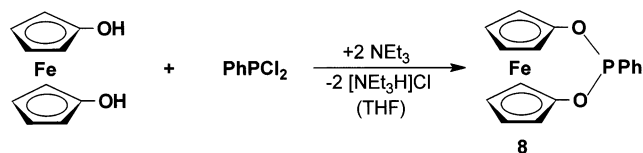
1,1'-Ferrocendiolo reagiert mit PCl_3 in Gegenwart von Triethylamin je nach stöchiometrischem Verhältnis zu unterschiedlichen Produkten. Werden die Edukte im Verhältnis 1:1 oder mit PCl_3 im Überschuß zur Reaktion gebracht, so entsteht vorwiegend das einkernige fcO_2PCl (**6**) als gelber, luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff. Liegen 1,1'-Ferrocendiolo und PCl_3 im Molverhältnis 3:2 vor, so bildet sich bevorzugt der dreikernige Komplex, $\text{fcO}_2[\text{PO}_2\text{fc}]_2$ (**7**), in dem zwei 1,3-Dioxa-2-phospha-[3]ferrocenophan-Bausteine über eine 1,1'-Ferrocendiolo-Brücke verknüpft sind. **7** läßt sich auch durch Umsetzung von fcO_2PCl (**6**) mit weiterem 1,1'-Ferrocendiolo synthetisieren.





Die analogen dreikernigen Schwefel- und Selen-Komplexe, $\text{fcE}_2[\text{PE}_2\text{fc}]_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), waren bereits früher ausgehend von den 1,1'-Bis(trimethylstannylchalkogenolato)ferrocenen, $\text{fc}(\text{ESnMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), und PCl_3 dargestellt worden [17]. Die Verbindungen wurden hierbei in reiner Form und in guten Ausbeuten (85–90%) erhalten. Dagegen führte die Umsetzung der 1,1'-Dilithio-ferrocendichalkogenolate, $\text{fc}(\text{ELi})_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), mit PCl_3 zu Produktgemischen aus ein- bis dreikernigen Verbindungen, deren säulenchromatographische Trennung mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden war [17]. Der dreikernige Sauerstoff-Komplex, $\text{fcE}_2[\text{PE}_2\text{fc}]_2$ (**7**) ($\text{E} = \text{O}$), ist im Gegensatz zu seinen Schwefel- und Selen-Analoga gut in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Dichlormethan oder Tetrahydrofuran löslich.

Mit Phenyldichlorphosphan reagiert 1,1'-Ferrocendiol in Gegenwart von Triethylamin unter Bildung des 2-Phenyl-1,3-dioxa-2-phospha-[3]ferrocenophans **8**.



Aus konzentrierten Lösungen von **8** in Chloroform schieden sich orange Kristalle ab, die sich an der Luft im Unterschied zu den entsprechenden Schwefel- und Selen-Komplexen allmählich zersetzten. Letztere wurden von A.G.Osborne und Mitarbeitern ausgehend von $\text{fc}(\text{EH})_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) synthetisiert und umfassend charakterisiert [18,19].

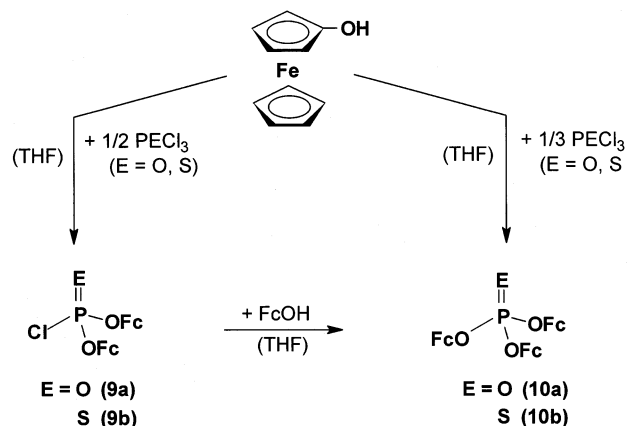
2.2. Phosphor(V)-Verbindungen

Die Darstellung von Triferrocenylphosphat **10a** und -thiophosphat **10b** gelingt glatt durch Umsetzung von $\text{P}(\text{E})\text{Cl}_3$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) mit Ferrocenol im Molverhältnis 1:3. Die Verbindungen **10a,b** können säulenchromatographisch gereinigt werden, sie sind luft- und hy-

drolysebeständig und lösen sich in allen polaren, organischen Lösungsmitteln.

Wird Ferrocenol mit $\text{P}(\text{E})\text{Cl}_3$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) unter vergleichbaren Versuchsbedingungen im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 zur Reaktion gebracht, so entstehen bevorzugt Diferrocenyl-chlorphosphonat **9a** und -chlorthiophosphonat **9b**.

Die Produkte **9a,b** lassen sich von dem in geringen Mengen ebenfalls gebildeten $\text{P}(\text{E})(\text{OFc})_3$ ($\text{E} = \text{O}$ (**10a**), S (**10b**)) durch Chromatographie an Silicagel abtrennen. Mit Ferrocenol reagieren **9a,b** unter Bildung von **10a,b**.



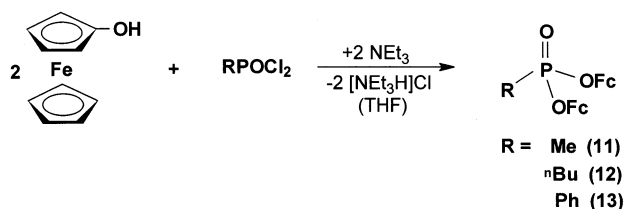
Die Zwischenverbindungen **9a,b** sind wegen der P–Cl-Bindung hydrolyseempfindlich und müssen daher unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt werden.

Im Molverhältnis 1:1 reagieren Ferrocenol und $\text{P}(\text{E})\text{Cl}_3$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) nicht zu monosubstituiertem Ferrocenyl-dichlorphosphonat, sondern wiederum fast ausschließlich zu **9a,b**. Offensichtlich erfolgt die Substitution eines zweiten Chloratoms durch eine weitere Ferrocenoxy-Gruppe bevorzugt und rasch. Die Ladungsdichte am Phosphor ist in **9a,b** aufgrund der Elektronendonator-Wirkung der Ferrocenoxy-Gruppen im Vergleich zu $\text{P}(\text{E})\text{Cl}_3$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) erhöht. Die nukleophile Substitution des letzten Chlorsubstituenten ist dadurch offenbar erschwert und erfordert längere

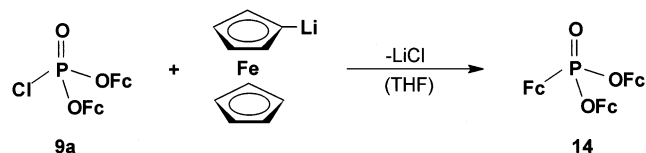
Reaktionszeiten. Daneben müssen sterische Faktoren in Betracht gezogen werden: Die sperrigen Ferrocenoxo-Gruppen in **9a,b** schirmen das zentrale Phosphoratom ab und behindern so den Angriff eines weiteren Nukleophils.

Alkyl- und arylsubstituierte Diferrocenylphosphonate entstehen bei der Umsetzung von Ferrocenol mit den entsprechenden Phosphonsäuredichloriden. Die Reaktionen wurden immer bei -78°C in THF-Lösung mit Triethylamin als Base durchgeführt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Silicagel wurden die Diferrocenylphosphonate **11–13** als gelbe, luft- und hydrolysebeständige Feststoffe erhalten, die sich nur in polaren organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und chlorierten Kohlenwasserstoffen lösen.



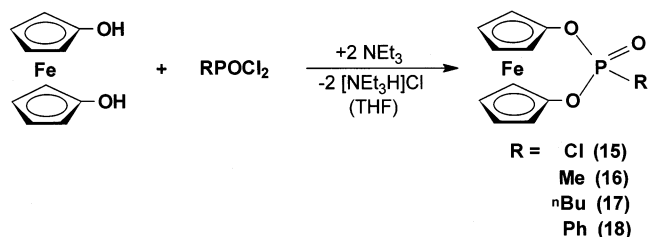
Diferrocenylphosphonate können auch durch Umsetzung von Diferrocenylchlorphosphonat **9a** mit geeigneten Nukleophilen dargestellt werden. Mit Ferrocenyllithium reagiert **9a** unter Bildung von LiCl zu Ferrocenylphosphonsäurediferrocenylester **14**.



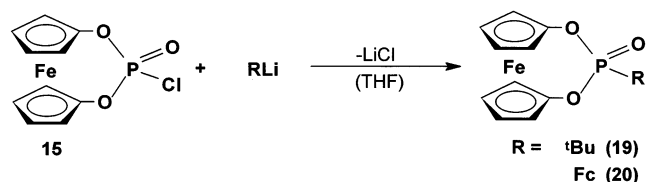
Der dreikernige Komplex **14** enthält neben den beiden Ferrocenoxo-Gruppen einen direkt mit dem Phosphor verknüpften Ferrocenyl-Rest. **14** ist wegen der Anwesenheit zweier chemisch nicht-equivalenter Ferrocenkerne für NMR-spektroskopische Untersuchungen von Interesse.

In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für 1,3-Dichalkogena-2-phospha-[3]ferrocenophane mit fünfwertigem Phosphor in der mittleren Brückenposition. Die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse, $\text{fcE}_2\text{P(S)Ph}$

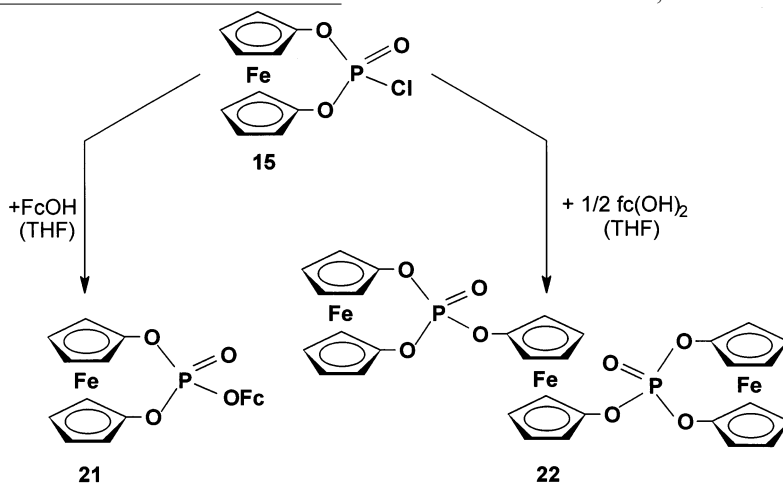
(E = S, Se), wurden von A.G.Osborne und Mitarbeitern beschrieben[18,19]; sie können aus den 1,3-Dichalkogena-2-phospha-[3]ferrocenophanen, fcE_2PPh (E = S, Se), durch oxidative Addition von Schwefel dargestellt werden. 1,3-Dioxa-2-(oxo)phospha-[3]ferrocenophane lassen sich durch Umsetzung von 1,1'-Ferrocendiol mit Phosphorylchlorid bzw. Alkyl- oder Arylphosphonsäuredichloriden in Gegenwart von Triethylamin als HCl-Akzeptor darstellen. Um konkurrierende Polymerisationsreaktionen zu unterdrücken, wurden die Umsetzungen in verdünnter Lösung durchgeführt. Die Reaktion von Phosphorylchlorid mit 1,1'-Ferrocendiol entspricht der analogen Umsetzung mit Ferrocenol unter Bildung von Diferrocenylchlorphosphonat **9a**. Der Komplex **15** ist deutlich hydrolyseempfindlicher als **9a** und zersetzt sich rasch an der Luft. Dagegen sind die alkyl- und arylsubstituierten 1,3-Dioxa-2-(oxo)phospha-[3]ferrocenophane **16–18** luft- und hydrolysebeständige Feststoffe. Im Falle von **15** war die säulenchromatographische Reinigung mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden, da sich der Komplex auf der Säule teilweise zersetzte.



Neben der beschriebenen Methode können 1,3-Dioxa-2-(oxo)phospha-[3]ferrocenophane ausgehend von **15** durch Umsetzung mit geeigneten Nukleophilen wie tert.-Butyl- oder Ferrocenyl-lithium synthetisiert werden.



Die Einführung von Ferrocenoxo-Gruppen und 1,1'-Ferrocendiol-Brücken gelingt durch Umsetzung von **15** mit Ferrocenol und 1,1'-Ferrocendiol.



21 kann als gemischter Ester der Phosphorsäure mit den Alkoholen Ferrocenol und 1,1'-Ferrocendiol betrachtet werden. Im dreikernigen Phosphorsäure-Derivat **22** sind die [3]Ferrocenophanyl-Reste über eine 1,1'-Ferrocendiolat-Brücke miteinander verknüpft; die Struktur entspricht der des analogen Komplexes, $\text{fcO}_2[\text{PO}_2\text{fc}]_2$ (**7**), des dreiwertigen Phosphors. Die analogen dreikernigen Phosphor(V)-Derivate mit 1,1'-Ferrocendithiolat und -diselenolat bilden sich bei der Oxidation der Phosphor(III)-Komplexe, $\text{fcE}_2[\text{PE}_2\text{fc}]_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), mit 3-Chlor-perbenzoesäure [17]. **22** konnte auf diesem Wege nicht dargestellt werden, weil sich das entsprechende Phosphor(III)-Derivat, $\text{fcO}_2[\text{PO}_2\text{fc}]_2$ (**7**), hierbei zersetzt.

3. Spektroskopische Untersuchungen

Die Molekülstrukturen der neuen Komplexe **1–22** ergaben sich jeweils aus dem konsistenten Satz ihrer ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten, die in den Tabellen 1–4 zusammengefaßt sind. Zum Vergleich wurden in einigen Fällen die entsprechenden Daten analoger Schwefel- bzw. Selenverbindungen aufgenommen.

In den ^1H -NMR-Spektren der symmetrischen Ferrocenoxy-Derivate $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OFC})$ (**1**), $\text{P}(\text{OFC})_3$ (**3**), des zweikernigen Phosphetidin-Komplexes **4** sowie des Triferrocenylphosphats und -thiophosphats, $\text{P}(\text{E})(\text{OFC})_3$ ($\text{E} = \text{O}$ (**10a**), S (**10b**)), können für die chemisch äquivalenten Protonen H^2/H^5 und H^3/H^4 jeweils zwei Resonanzsignale, entsprechend einem $[\text{AB}]_2$ -Spinsystem, beobachtet werden: virtuelle Triplets im Falle von **3**, **4** und **10a,b**, verbreiterte Singulets im Falle von **1**. Dagegen zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{PhP}(\text{OFC})_2$ (**2**) erwartungsgemäß das Aufspaltungsmuster eines ABCD-Spinsystems. Die vier chemisch unterschiedlichen Protonen treten als Multipletts im Intensitätsverhältnis 2:1:1 in Erscheinung, wobei C/D nicht mehr als separate Signale aufgelöst werden. In den ^1H -NMR-Spektren aller Ferrocenoxy-Derivate **1–4** und **10a,b** erscheint ein Singulett für die Wasserstoffatome des unsubstituierten Cyclopentadienylrings.

In den ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich die Signale der unsubstituierten Cyclopentadienylringe und der quartären Kohlenstoffatome C^1 an ihrer Intensität leicht erkennen. Die Resonanzsignale der substituierten Kohlenstoffatome C^1 treten erwartungsgemäß bei tiefem Feld auf und sind bei **2–4** und **10a,b** aufgrund der Kopplung zum Phosphor aufgespalten. Den chemisch äquivalenten Kohlenstoffatomen C^2/C^5 und C^3/C^4 in **1**, **3**, **4** und **10a,b** können jeweils zwei Resonanzsignale zugeordnet werden; im Falle von **3** und **10a,b** läßt sich die Resonanz für C^2/C^5 aufgrund der Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Phosphor identifizieren. Die Zuordnung von H^2/H^5 erfolgte dann mit Hilfe von zweidimensionalen $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskor-

relationen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** zeigt in Analogie zu den ^1H -NMR-spektroskopischen Ergebnissen drei Dubletts für die chemisch nicht äquivalenten Kohlenstoffatome C^2-C^5 .

Im ^1H -NMR-Spektrum des einkernigen, phosphetidin-verbrückten [5]Ferrocenophans **5** treten-wie auch bei den zweikernigen Schwefel- und Selen-Komplexen-zwei virtuelle Triplets für die Protonen H^2/H^5 und H^3/H^4 ($[\text{AB}]_2$ -Spinsystem) sowie ein verbreitertes Singulett für die Methylprotonen des tert.-Butyl-Restes in Erscheinung. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich zwei Triplets für die Kohlenstoffatome der tert.-Butyl-Gruppe (quart. C/CH_3) bei hohem Feld sowie drei Resonanzen für die C-Atome der Ferrocenyl-Einheit beobachten. Das quartäre Kohlenstoffatom C^1 kann anhand der geringen Signalintensität identifiziert werden.

Die Diferrocenylphosphonate **9a, b** und **11–14** leiten sich vom Triferrocenylphosphat **10a** und -thiophosphat **10b** dadurch ab, daß eine Ferrocenoxy-Gruppe durch einen Chlor- (**9a, b**), Alkyl- (**11, 12**), Phenyl- (**13**) oder Ferrocenyl-Rest (**14**) substituiert wird. Die Symmetrie der Diferrocenylphosphonate **9a, b** und **11–14** ist gegenüber der des Triferrocenylphosphats **10a** vermindert. Da die Substitution einer weiteren Ferrocenoxy-Gruppe zu einem Chiralitätszentrum am tetraedrisch koordinierten Phosphor führen würde, sind die Diferrocenylphosphonate **9a, b** und **11–14** prochiral; die Protonen H^2 und H^5 bzw. H^3 und H^4 sind somit diastereotop. Dementsprechend zeigen die ^1H -NMR-Spektren von **9a,b** und **11–14** für H^2/H^5 zwei sich überlagernde Multipletts. Dagegen erscheinen die Signale von H^3/H^4 als ein einziges virtuelles Triplett bzw. ein verbreitertes Singulett. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der Abstand von H^3/H^4 zum prochiralen Zentrum zu groß ist. Analoge Befunde liefert die ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung von **9a,b** und **11–14**. Während sich für C^2 und C^5 zwei isolierte Dubletts beobachten lassen, erscheinen die Resonanzen von C^3/C^4 als ein Singulett. Im Falle von **11** und **12** sind auch die chemischen Verschiebungen der Signale von C^2 und C^5 nahezu identisch, so daß nur ein Dublett (**11**) bzw. ein scheinbar tripletartiges Signal (**12**) auftritt.

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **14** kommen zu den Signalen der Ferrocenoxy-Gruppen zusätzlich die Resonanzen der direkt mit dem Phosphor verknüpften Ferrocenyl-Einheit. Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann eine Zuordnung der Signale der substituierten Kohlenstoffatome C^1 und $\text{C}^{1'}$ aufgrund ihrer Intensitäten, chemischen Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ getroffen werden. Ebenso lassen sich die Resonanzen der Kohlenstoffatome der unsubstituierten Cyclopentadienylringe anhand ihrer Intensität leicht identifizieren. Die Resonanzsignale der

Tabelle 1
 ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **1–4**^a

Komplex	1H-NMR (Ferrocenoxo-Gruppe)		13C-NMRb (Ferrocenoxo-Gruppe)			31P-NMR				
	$\delta(\text{H}^2-\text{H}^5)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{C}^2-\text{C}^5)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(^{31}\text{P})$				
Ph2P(O)c (1)	3.92 br	4.37 br	4.24 s	Phenyl (Ph) 7.46 br	56.8	60.1	67.1	122.4	Phenyl (Ph) 127.7, 128.3 128.7, 139.1	113.9
PhP(O)c)2 (2)	3.86 m	4.17 m 4.35 m	4.21 s	7.67 br 7.46 m 7.69 m	59.6 d (8.60)	59.9 d (5.2) 62.5 d (5.6)	69.2	121.3 d (7.9)	128.3 d (5.9) 129.7 d (23.6) 130.8	163.2
P(O)c)3 (3)	3.91 vt ^d	4.30 vt ^c	4.26 s		60.2 d (5.9) ^c	62.8 ^d	69.3	116.7 d (6.8)	140.5 d (16.7)	131.8
(FcO)2[P2N12 Bu2] (4)	3.84 vt	4.31 vt	4.19 s	^t Butyl (^t Bu) 1.35 s	60.4	62.1	69.0	118.5 t (1.9)	^t Butyl (^t Bu) 31.3 t (5.8) CMe3 51.6 t (11.5) CMe3	142.3

^a δ -Werte in CDCl_3 bei Raumtemperatur.

^b Kopplungskonstante $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})[\text{Hz}]$ in Klammern.

^c H^2/H^5 bzw. C^2/C^5 .

^d H^3/H^4 bzw. C^3/C^4 .

Tabelle 2
 ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **5**^a

Komplex	¹ H-NMR Ferrocenophantteil		¹³ C-NMR ^b Ferrocenophantteil		³¹ P-NMR				
	δ(H ² –H ⁵)		δ(C ² –C ⁵)		δ(C ¹)	δ(³¹ P)			
fcO ₂ [P ₂ N ⁱ ₂ Bu ₂] (5)	3. 82 vt	3.92 vt	¹ Butyl(¹ Bu) 1.46 s	61.8	62.4	116.9 t (8.5)	¹ Butyl (¹ Bu) 31.3 t (6.4) CMe ₃ 52.4 t (14.6) CMe ₃ 3.4 br CMe ₃ 31.0 br CMe ₃ 4.0 br CMe ₃ 30.4 br CMe ₃	119.7	
	4.12 vt	4.46 vt	1. 45 br	70.6	75.7	80.6 br		210	
	4. 22 vt	4.28 vt	1.30 br	70.5	77.4	74.4 br		244	
	4.05 m 4.58 m	4.33 m		62.9 d (3.8) 6 6.8	64.2 67.2	107. 1 d (12.5)		10.9	
	fcO ₂ [PO ₂ fc] ₂ (7)	3.93 m 4.20 m	3. 99 m	Ferrocendichalkogenolato (fcE ₂) 4.1 5 vt H ^{2'} –H ^{5'} 4.40 vt H ^{2'} –H ^{5'}	63.8 65.2	64.2 67.0	109.2 d (13.1)	Ferrocendichalkogenolato (fcE ₂) 61.1 d (4.2) C ^{2'} –C ^{5'} 64.6 d (2.0) C ^{2'} –C ^{5'} 116.6 d (10.6) C ^{1'}	128.4
3.98 m 4.30 m		4.23 m	4. 39 vt H ^{2'} –H ^{5'} 4.5 7 vt H ^{2'} –H ^{5'}	69.9 d (2.2) 71.7 d (3.2)	70.4 75.7 d (2.2)	82.5 d (22.9)	75.7 d (2.2) C ^{2'} /C ^{5'} 71.6 C ^{3'} /C ^{4'} 78.6 d (10.9) C ^{1'}	141.0	
4.02 m 4.28 m		4.23 m 4.30 m	4.38 vt H ^{2'} –H ^{5'} 4.56 vt H ^{2'} –H ^{5'}					126.0	
fcO ₂ PPh (8)		3.94 m 4.39 m	4.05 m	Phenyl (Ph) 7. 51 m 7.85 m	60.8 d (8.6) 65.3	65.2 66.6	111.9	Phenyl (Ph) 128.6 d (7.1) 130.4 d (25.0) 132.1	180.5
		4.11 m 4.39 m	4.31 m	7.54 m 7.93 m	69.0 71.1	70.4 76.1	83.5 (9.5)	138.4 d (18.7) 129.0 (8) 131.5	119
fcS ₂ PPh [19]	4.17 m	4.32 m	7. 49 m 7.95 m	69.3 (1.5) 73.1 (1.5)	69.9 76.1	80. 3 (10)	133.0 (23) 130.0 (6) 131.2 133.1 (22)	117	

^a δ -Werte in CDCl_3 bei Raumtemperatur.

^b Kopplungskonstante $^nJ(^3\text{P}, ^{13}\text{C})$ [Hz] in Klammern.

Tabelle 3
¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopische Daten von **9a,b–14**

Komplex	¹ H-NMR		¹³ C-NMR ^b				³¹ P-NMR	
	Ferrocenoxo-Gruppe		Ferrocenoxo-Gruppe					
	δ(H ² /H ⁴)	δ(H ² /H ⁵)	δ(C ₃ H ₅)	δ(C ² /C ⁵)	δ(C ³ /C ⁴)	δ(C ⁵ /H ₅)	δ(C ¹)	δ(³¹ P)
ClP(O)(Ofc) ₂ (9a)	3.95 br	4.46 m	4.29 s	59.7 d (3.8) 60.0 d (4.0)	63.2	69.8	117.5 d (6.2)	–2.4
ClP(S)(Ofc) ₃ (9b)	3.97 vt	4.48 m	4.29 s	60.5 d (3.5) 60.8d (3.7)	63.3	69.8	117.5 d (6.3)	
P(O)(Ofc) ₃ (10a)	3.90vt	4.42 vt	4.25 s	59.6 d (4.2)	62.9	69.6	117.7 d (5.5)	–14.1
P(S)(Ofc) ₃ (10b)	3.92 vt	4.43 vt	4.25 s	60.4 d (4.2)	63.0	69.6	117.7 d (4.5)	55.5
MeP(O)(Ofc) ₂ (11)	3.87 vt	4.37 m	4.23 s	Methyl (Me) 1.55 d (17.6) ^c	62.8	69.5	116.9 d (6.3)	26.6
ⁿ BuP(O)(Ofc) ₂ (12)	3.87 br	4.38 m	4.22 s	ⁿ Butyl (ⁿ Bu) 0.90 t 1.40 m 1.63 m 1.84 m	62.7	69.4	117.0 d (6.7)	29.0
PhP(O)(Ofc) ₂ (13)	3.84 br	4.35 br	4.22 s	Phenyl (Ph) 7.24–7.91 m	62.7	69.4	117.1 d (5.3) 132.1 d (14.2) 133.0	13.9
FcP(O)(Ofc) ₂ (14)	3.87 vt	4.39 m 4.42 m	4.20 s	Ferrocenyl (Fc) 4.42 m H ³ /H ⁴ 4.52 m H ² /H ⁵ 4.27 s Cp'	62.7	69.5	117.3 d (5.6)	22.1

^a δ-Werte in CDCl₃ bei Raumtemperatur.

^b Kopplungskonstante ⁿJ(³¹P, ¹³C) [Hz] in Klammern.

^c Kopplungskonstante ²J(³¹P, ¹H) [Hz].

Tabelle 4
 ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **15**–**22**^a

Komplex	¹ H-NMR			¹³ C-NMR ^b			³¹ P-NMR	
	[3]Ferrocenophanteil δ(H ² –H ⁵)			[3]Ferrocenophanteil δ(C ² –C ⁵)		δ(C ¹)	δ(³¹ P)	
fcO ₂ P(O)Cl (15)	4.10 m	4.51 m		62.3 d (1.8)	63.8 d (4.5)	110.1 d (16.4)	6.2	
		4.54 m		67.1	67.5			
fcO ₂ P(O)Me (16)	3.96 m	4.02 m	Methyl (Me) 1.79 d (18.7) ^c	63.6 d (5.0)	63.8	108.3 d (11.9)	Methyl (Me) 10.6 d (145)	38.3
	4.30 m	4.61 m		65.4	66.8			
fcO ₂ P(O) ⁿ Bu (17)	3.94 m	4.00 m	ⁿ Butyl (ⁿ Bu) 0.92 t, 1.44 m	63.6 d (3.5)	63.9	108.4 d (12.5)	ⁿ Butyl (ⁿ Bu) 13.4	40.5
	4.27 m	4.61 m	1.72 m, 2.02 m	65.5	66.9		23.4 d (17.0) 24.0 d (5.6) 24.6 d (140)	
fcO ₂ P(O)Ph (18)	3.99 m	4.07 m	Phenyl (Ph) 7.56 m, 7.95 m	63.8 d (4.9)	64.0	108.5 d (12.1)	Phenyl (Ph) 125.2 d (199)	85.6
	4.37 m	4.73 m		65.9	67.2		128.6 d (15.9) 132.4 d (10.3) 133.7 d (3.1)	
fcO ₂ P(O) ^t Bu (19)	3.96 m	4.02 m	^t Butyl (^t Bu) 1.36 d (24.1) ^c	63.5 d (4.5)	63.8	108.9 d (13.4)	^t Butyl (^t Bu) 24.7 d (2.6)	45.8
	4.26 m	4.62 m		65.5	66.9		CMe ₃ 28.3 d (206) CMe ₃	
fcO ₂ P(O)Fc (20)	3.99 m	4.07 m	Ferrocenyl (Fc) 4.50 m H ^{2'} –H ^{5'}	63.8 d (4.1)	64.0	109.1 d (11.8)	Ferrocenyl (Fc) 72.1 d (4.0) C ^{2'} –C ^{5'}	34.6
	4.33 m	4.72 m	4.68 m H ^{2'} –H ^{5'}	65.6	67.0		72.3 d (5.0) C ^{2'} –C ^{5'}	
fcO ₂ P(O)OFc (21)			4.36 s Cp'				70.3 Cp' 62.6 d (227) C ^{1'}	
	4.05 vt	4.40 m	Ferrocenoxy (FcO) 3.94 vt H ^{2'} –H ^{5'}	62.8 d (3.0)	63.6 d (3.5)	109.8 d (12.6)	Ferrocenoxy (FcO) 59.3 d (4.5) C ^{2'} –C ^{5'}	4.3
fcO ₂ [P(O)O ₂ fc] ₂ (22)		4.56 m	4.48 vt H ^{2'} –H ^{5'} 4.31 s Cp'	66.8			63.0 C ^{2'} –C ^{5'} 69.8 Cp' 117.9 d (6.3) C ^{1'}	
	4.05 m	4.33 m	Ferrocendiolato (fcO ₂) 3.98 m H ^{2'} –H ^{5'}	59.6 d (6.1)	63.7 d (4.8)	110.1 d (13.2)	Ferrocendiolato (fcO ₂) 62.5 d (1.6) C ^{2'} –C ^{5'}	4.0
		4.55 m	4.33 m H ^{2'} –H ^{5'}	66.7	67.2		63.4 C ^{2'} –C ^{5'} 118.2 d (8.1) C ^{1'}	

^a δ -Werte in CDCl_3 bei Raumtemperatur.

^b Kopplungskonstante $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ [Hz] in Klammern.

^c Kopplungskonstante $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ [Hz].

übrigen Kohlenstoffatome und der Protonen können zum einen mit Hilfe zweidimensionaler $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -'long range'-Verschiebungskorrelationen, zum anderen durch Vergleich mit den Spektren der übrigen Diferrocenylphosphonate **9a,b** und **11–13** eindeutig zu geordnet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum von **14** lassen

sich für die direkt mit dem Phosphor gekoppelte Ferrocenylgruppe zwei Multipletts für $\text{H}^{2'}/\text{H}^{5'}$ und $\text{H}^{3'}/\text{H}^{4'}$ beobachten. Neben der Vicinal- ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$) und der Transannular-Kopplung ($^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$) liegt eine Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Phosphor vor. Aus diesem Grund treten im ^{13}C -NMR-Spektrum von **14**

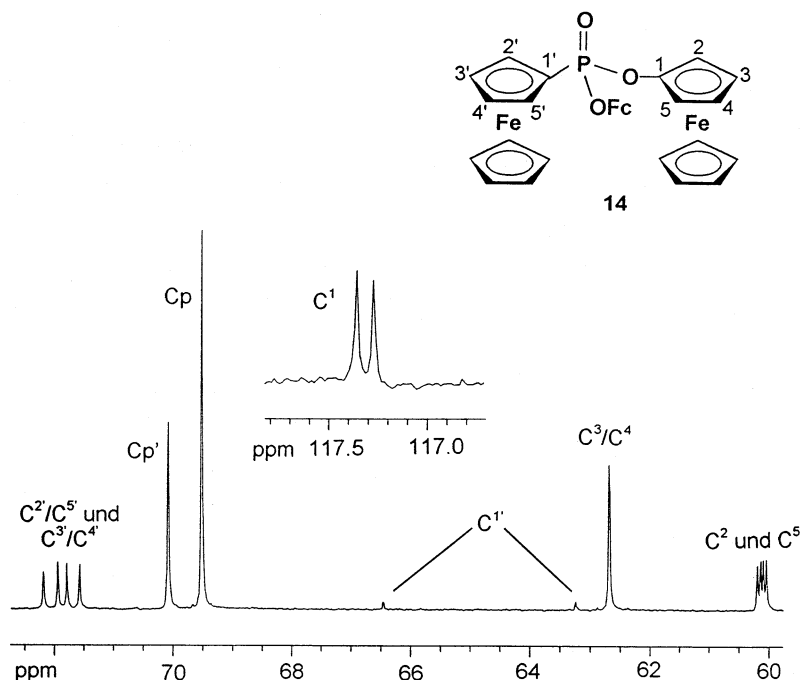


Abb. 1. ^{13}C -NMR Spektrum von $\text{FcP}(\text{O})(\text{OFc})_2$ (**14**) bei Raumtemperatur in CDCl_3

zwei Dubletts für $\text{C}^{2'}/\text{C}^{5'}$ und $\text{C}^{3'}/\text{C}^{4'}$ auf. In Abb. 1 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von **14** bei Raumtemperatur in CDCl_3 dargestellt.

Die Strukturen der 1,3-Dioxa-2-phospha-[3]ferrocenophane mit einem trigonal-pyramidal koordinierten Phosphor(III) bedingen, daß die Protonen $\text{H}^2\text{--H}^5$ der 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Einheit chemisch unterschiedlich sind und somit ein [ABCD]₂-Spinsystem bilden. Dementsprechend werden in den ^1H -NMR-Spektren für die betreffenden Wasserstoffatome von **6–8** drei Multipletts im Intensitätsverhältnis 2:1:1 beobachtet. In Analogie hierzu treten in den ^{13}C -NMR-Spektren von **6–8** fünf Resonanzsignale in Erscheinung, wobei das intensitätsschwächste Signal bei tiefem Feld dem quartären Kohlenstoffatom C^1 zugeordnet werden kann.

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse erlauben keine Aussage, inwieweit der Rest R am Phosphor exo- oder endo-ständig ist (vgl. Abb. 2):

Die Kristallstrukturanalyse (s.u.) von FcO_2PPh (**8**) zeigt, daß der Phenyl-Substituent im Festkörper die sterisch entspanntere exo-Position einnimmt. Da die NMR-spektroskopischen Befunde keinen Hinweis auf das Vorhandensein zweier Isomere in Lösung liefern, muß davon ausgegangen werden, daß bei Raumtemperatur entweder eine im Vergleich zur NMR-Zeitskala rasche Umklapp-Bewegung (Inversion) der Brücke erfolgt oder daß nur ein Isomeres vorliegt. Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen an den analogen Schwefel- und Selen-Komplexen, FcE_2PPh ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), belegen, daß ein rascher Konformationswechsel der

Brücke bei Raumtemperatur am wahrscheinlichsten ist [19].

Die 1,3-Dioxa-2-(oxo)phospha-[3]ferrocenophane **15–22** besitzen in der mittleren Brückenposition einen tetraedrisch koordinierten Phosphor(V), der neben dem 1,1'-Ferrocendiolt-Liganden zwei unterschiedliche Substituenten trägt. Die Wasserstoffatome in 2,3,4,5-Stellung der [3]Ferrocenophanyl-Einheit sind deshalb chemisch verschieden und entsprechen einem [ABCD]₂-Spinsystem. In den ^1H -NMR-Spektren von **15–22** lassen sich demnach entweder vier Multipletts im Intensitätsverhältnis 1:1:1:1 (**16–20**) oder drei Multipletts im Intensitätsverhältnis 1:1:2 (**15, 21–22**) beobachten. In analoger Weise erscheinen in den ^{13}C -NMR-Spektren von **15–22** vier (**15–20, 22**) bzw. drei (**21**) Resonanzsignale für die unterschiedlichen Kohlenstoffatome $\text{C}^2\text{--C}^5$ der [3]Ferrocenophanyl-Gruppe. Die Resonanz der quartären Kohlenstoffatome C^1 ist anhand ihrer chemischen Verschiebung δ (bei tiefem Feld) leicht zu identifizieren; sie ist aufgrund der Spin-Spin-Kopplung mit dem Phosphor zu einem Dublett aufgespalten. **7** und **20–22** enthalten jeweils zwei chemisch nicht-äquivalente Ferrocen-Einheiten. Die Zuordnung der Signale zu den Protonen und Kohlenstoffatomen der verschiedenen Ferrocen-Bausteine gelingt mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Verfahren wie $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY- oder $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ —'long range'—Verschiebungskorrelationen (vgl. [14]).

In den ^{31}P -NMR-Spektren aller neuen Phosphor(III)- und Phosphor(V)-Derivate wird jeweils ein Singulett beobachtet. Mit Ausnahme von FcO_2PCl (**6**) liegen die

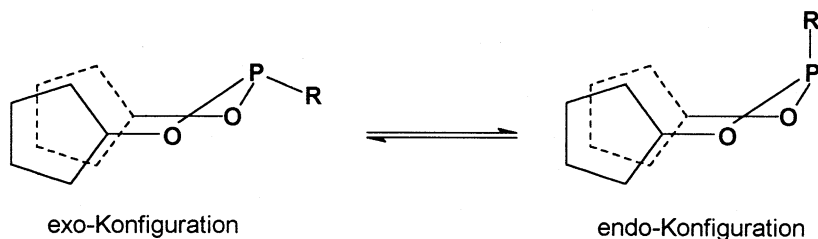


Abb. 2. Exo- und endo-Konfiguration am trigonal-pyramidalen Phosphor

chemischen Verschiebungen δ im erwarteten Bereich und stimmen mit den Literaturdaten vergleichbarer Verbindungen überein [17–22]. Bemerkenswert ist die starke Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals bei den zweikernigen [5.5]Ferrocenophanen $(\text{fcE}_2)_2\text{-[P}_2\text{N}_2^t\text{Bu}_2]_2$ ($\text{E} = \text{S, Se}$) im Vergleich zum einkernigen Komplex $\text{fcO}_2[\text{P}_2\text{N}_2^t\text{Bu}_2]$ (**5**).

4. Molekülstruktur von 2-Phenyl-1,3-dioxa-2-phospha-[3]ferrocenophan, fcO_2PPh (**8**)

Aus einer konzentrierten Lösung von **8** in Chloroform ließen sich bei -18°C orange, irreguläre Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **8** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wichtige Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 5 angegeben; in Abb. 3 ist das Molekül aus zwei verschiedenen Perspektiven dargestellt.

Komplex (**8**) enthält einen 1,3-Dioxa-2-phospha-[3]ferrocenophan-Ring mit einem trigonal-pyramidal koordinierten Phosphor in der mittleren Brückenposition. Der Winkel OPO (101.7°) ist etwas größer als die Winkel OPC (96.5° bzw. 96.3°). Insgesamt entsprechen die Winkel am Phosphor denen des Ferrocenyldiphenylphosphans, Ph_2PFc , [23] (101.1° , Mittelwert), des Diferrocenyldiphenylphosphans, PhPFc_2 , [24] (100.0° , Mittelwert) sowie den Winkeln OPO im Tetraphosphor-hexaoxid, P_4O_6 , [25] (100°). Die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ist auf die Anwesenheit des freien Elektronenpaares am Phosphor zurückzuführen, das die bindenden Elektronenpaare stärker abstößt als diese sich gegenseitig. Die P-O -Bindungsabstände von 167.2 pm bzw. 166.2 pm sind länger als die des Triferrocenylphosphats (**10a**) (156.5–157.5 pm; vgl [14]); sie sind vergleichbar mit denen des Tetraphosphor-hexaoxids, P_4O_6 , (163.8 pm [25]). Das Phosphoratom in **8** befindet sich in der Ebene des planaren Phenylrings (Winkelsumme am quartären Phenyl-Kohlenstoffatom $\text{C}(11)$: 359.7°); die mittlere Abweichung von der Planarität liegt für den Phosphor

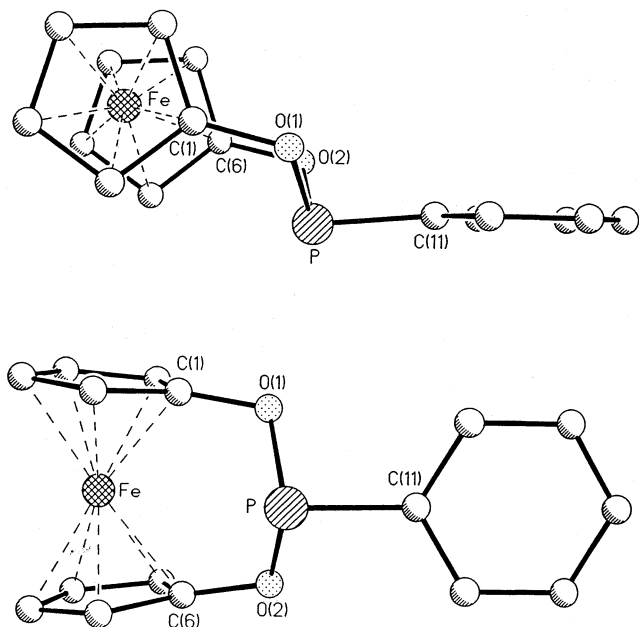
und die sechs Kohlenstoffatome bei 3.1 pm. Die Phenyl-Ebene steht nahezu senkrecht zu den Cyclopentadienyl-Ringebenen; die entsprechenden Diederwinkel ergeben sich zu 90.4° bzw. 93.1° . Der Phenyl-Substituent besetzt—ebenso wie im 2-Phenyl-1,3-dithia-2-arsa-[3]ferrocenophan, fcS_2AsPh , [19]—die sterisch günstigere exo-Position. Erwartungsgemäß ist der 1,1'-Ferrocendiolt-Substituent an den Sauerstoffatomen abgeknickt; der Diederwinkel $\text{O}(1)\text{-P-O}(2)/\text{O}(1)\text{-Fe-O}(2)$ beträgt 120° . Im Unterschied zum analogen fcS_2AsPh [19] und anderen 1,3-Dichalkogena-[3]ferrocenophanen des Schwefels und Selens besitzt **8** eine deutlich verzerrte Ferrocenyl-Einheit. Die planaren Cyclopentadienyl-Liganden sind zu der dreiatomigen Brücke hin geneigt. Die Geometrie des 1,1'-Ferrocendiolt-Substituenten wird im wesentlichen von drei Größen bestimmt: Der Neigungswinkel α , den die Ringebenen einschließen, beträgt 11.8° , und der Deformationswinkel δ , den das zentrale Eisenatom mit den Zentren der Cyclopentadienylringe bildet, liegt bei 171.1° . Die Cyclopentadienylringe von **8** befinden sich auf Deckung; der Winkel τ , der die konformative Abweichung von der ekliptischen Stellung beschreibt, bleibt mit 0.3° sehr klein. Auch die Sauerstoffatome treten kaum aus den Ebenen ihres jeweiligen Fünfringes heraus (0.9° ($\text{O}(1)$) bzw. 2.5° ($\text{O}(2)$)). Das Eisenatom liegt wie im Ferrocen equidistant zwischen den Zentren der Fünfringe.

Tabelle 5
Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in fcO_2PPh (**8**)

Abstände [pm]			
$\text{O}(1)\text{-C}(1)$	139.5 (2)	$\text{P-C}(11)$	181.6 (2)
$\text{O}(2)\text{-C}(6)$	139.3 (2)	Fe-Z^1 ^a	164.6
$\text{P-O}(1)$	167.2 (2)	Fe-Z^6 ^a	164.4
$\text{P-O}(2)$	166.2 (1)		
Winkel [$^\circ$]			
$\text{O}(1)\text{-P-O}(2)$	101.7 (1)	$\text{P-O}(1)\text{-C}(1)$	114.4 (1)
$\text{O}(1)\text{-P-C}(11)$	96.5 (1)	$\text{P-O}(2)\text{-C}(6)$	115.4 (1)
$\text{O}(2)\text{-P-C}(11)$	96.3 (1)		

^a Z^1 : Zentrum des Cyclopentadienylrings mit $\text{C}(1)\text{-C}(5)$.

Z^6 : Zentrum des Cyclopentadienylrings mit $\text{C}(6)\text{-C}(10)$.

Abb. 3. Molekülstruktur von fcO_2PPh (8)

5. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden routinemäßig unter Argon als Schutzgas durchgeführt, das über BTS-Katalysator von Sauerstoffspuren befreit und über Molekularsieb getrocknet worden war. Die Lösungsmittel wurden zuerst getrocknet und dann im Argonstrom destilliert. Die Trennung der Produktgemische und die Reinigung der einzelnen Komponenten erfolgte durch Säulenchromatographie; das verwendete Kieselgel (Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.06–0.2 mm) wurde zunächst über Nacht oberhalb 600°C ausgeheizt und nach dem Abkühlen über Argon aufbewahrt. Alle Schmelz- und Zersetzungsprodukte wurden in offenen Röhrchen bestimmt; die Werte sind nicht korrigiert.

Die Edukte Ferrocenol [26], 1,1'-Ferrocendiol [26] und Ferrocenyllithium [27] wurden gemäß Literaturvorschriften dargestellt. Alle übrigen Ausgangsmaterialien waren handelsübliche Produkte.

5.1. Darstellung der Phosphor(III)-Derivate des Ferrocenols und 1,1'-Ferrocendiols

Eine Lösung von 202 mg (1.0 mmol) Ferrocenol bzw. 218 mg (1.0 mmol) 1,1'-Ferrocendiol und 0.14 ml (1.0 mmol) bzw. 0.28 ml (2.0 mmol) Triethylamin in 50 ml THF wurde auf -78°C abgekühlt und mit der entsprechenden Menge des jeweiligen Phosphorchlorids in 10 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde im Hochvakuum zur Trockene gebracht. Mit Ausnahme des sehr hydrolyseempfindlichen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}^-\text{Fc})$ (1) erfolgte die Reini-

gung der Rohprodukte durch Säulenchromatographie an Kieselgel; die Verbindungen wurden mit Dichlormethan eluiert.

5.1.1. Synthese der Ferrocenoxy-Phosphane 1–3

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}^-\text{Fc})$ (1): Ausgehend von FcOH und Ph_2PCl wurden 166 mg (43%) eines gelben, luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffes erhalten (Schmp. 113°C). EI-MS: $m/e = 386$ (M^+ , 100%); 202 (FcOH^+ , 25%)

$\text{PhP}(\text{O}^-\text{Fc})_2$ (2): Ausgehend von FcOH und PhPCl_2 ließen sich 135 mg (53%) eines gelben, luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffes isolieren (Schmp. 98°C). EI-MS: $m/e = 510$ (M^+ , 30%); 309 ($\text{PhP}(\text{O}^-\text{Fc})^+$, 100%)

$\text{P}(\text{O}^-\text{Fc})_3$ (3): Ausgehend von FcOH und PCl_3 entstanden 142 mg (67%) eines gelben, luft- und hydrolysebeständigen Feststoffes (Schmp. 122°C). EI-MS: $m/e = 634$ (M^+ , 100%); 433 ($\text{P}(\text{O}^-\text{Fc})_2^+$, 40%)

5.1.2. Darstellung der Phosphetidin-Derivate 4 und 5

$(\text{FcO})_2\text{P}_2\text{N}_2^+\text{Bu}_2$ (4): Ausgehend von FcOH und $\text{P}_2\text{N}_2^+\text{Bu}_2\text{Cl}_2$ bildeten sich 142 mg (47%) eines rotbraunen, luft- und hydrolyseempfindlichen öligen Produktes. EI-MS: $m/e = 606$ (M^+ , 50%); 405 ($\text{M}^+ - \text{FcO}$, 100%)

$\text{fcO}_2[\text{P}_2\text{N}_2^+\text{Bu}_2]$ (5): Ausgehend von $\text{fc}(\text{OH})_2$ und $\text{P}_2\text{N}_2^+\text{Bu}_2\text{Cl}_2$ wurden 50 mg (12%) eines gelben, luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffes erhalten (Zers. 178°C). FD-MS: $m/e = 420.1$ (M^+ , 100%)

5.1.3. Synthese der 1,3-Dioxa-2-phosphazino[3]ferrocenophane 6–8

fcO_2PCl (6): Ausgehend von $\text{fc}(\text{OH})_2$ und PCl_3 konnten 107 mg (38%) eines gelben, luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffes isoliert werden.

$\text{fcO}_2[\text{PO}_2\text{Fc}]_2$ (7): Ausgehend von $\text{fc}(\text{OH})_2$ und PCl_3 wurden 43 mg (18%) eines gelben, luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffes gebildet (Zers. 201°C). EI-MS: $m/e = 710$ (M^+ , 100%); 247 (fcO_2P^+ , 30%)

fcO_2PPh (8): Ausgehend von $\text{fc}(\text{OH})_2$ und PhPCl_2 entstanden 143 mg (44%) orange, luft- und hydrolyseempfindliche Kristalle (Schmp 128°C). EI-MS: $m/e = 324$ (M^+ , 100%)

5.2. Darstellung der Phosphor(V)-Derivate des Ferrocenols und 1,1'-Ferrocendiols

5.2.1. Umsetzung von Ferrocenol mit Phosphoryl- und Thiophosphorylchlorid

Zu einer Lösung von 202 mg (1.0 mmol) Ferrocenol und 0.14 ml (1.0 mmol) Triethylamin in 50 ml THF wurde bei -78°C die entsprechende Menge $\text{P}(\text{E})\text{Cl}_3$ (E = O, S) in 10 ml THF langsam zugegeben. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Filterflocken filtriert und das Filtrat im Hochvakuum zur

Trockene gebracht. Der Rückstand wurde über Silicagel chromatographiert; dabei wurden die Produkte mit Dichlormethan eluiert.

$\text{CIP}(\text{O})(\text{OFC})_2$ (**9a**): Ausgehend von FcOH und $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ konnten 126 mg (52%) eines gelben, luft- und hydrolyseempfindlichen öligen Produktes erhalten werden. EI-MS: $m/e = 484$ (M^+ , 100%)

$\text{CIP}(\text{S})(\text{OFC})_2$ (**9b**): Ausgehend von FcOH und $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_3$ bildeten sich 123 mg (49%) eines gelben, luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffes (Schmp. 185°C). EI-MS: $m/e = 500$ (M^+ , 100%)

$\text{P}(\text{O})(\text{OFC})_3$ (**10a**): Ausgehend von FcOH und $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ entstanden 78 mg (36%) orange, luft- und hydrolysebeständige Kristalle (Schmp. 207°C). EI-MS: $m/e = 650$ (M^+ , 100%)

$\text{P}(\text{S})(\text{OFC})_3$ (**10b**): Ausgehend von FcOH und $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_3$ wurden 75 mg (34%) eines gelben, luft- und hydrolysebeständigen Feststoffes isoliert (Schmp. 213°C). EI-MS: $m/e = 666$ (M^+ , 100%)

5.2.2. Synthese substituierter Phosphonsäurediferrocenylester

5.2.2.1. *Umsetzung von Ferrocenol mit substituierten Phosphonsäure-dichloriden.* Die substituierten Phosphonsäurediferrocenylester wurden analog Vorschrift 5.2.1 aus 202 mg (1.0 mmol) Ferrocenol und 0.5 mmol des betreffenden substituierten Phosphonsäuredichlorids dargestellt. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte säulenchromatographisch; die Komplexe ließen sich mit Dichlormethan/THF (15:1) eluieren.

$\text{MeP}(\text{O})(\text{OFC})_2$ (**11**): Ausgehend von FcOH und $\text{MeP}(\text{O})\text{Cl}_2$ wurden 90 mg (39%) eines gelben, luft- und hydrolysebeständigen Feststoffes erhalten (Schmp. 197°C). EI-MS: $m/e = 464$ (M^+ , 100%); 278 ($\text{M}^+ - \text{FcH}$, 95%)

$^n\text{BuP}(\text{O})(\text{OFC})_2$ (**12**): Ausgehend von FcOH und $^n\text{BuP}(\text{O})\text{Cl}_2$ entstanden 144 mg (57%) eines gelben, luft- und hydrolysebeständigen Feststoffes (Schmp. 134°C). EI-MS: $m/e = 506$ (M^+ , 35%); 320 ($\text{M}^+ - \text{FcH}$, 100%)

$\text{PhP}(\text{O})(\text{OFC})_2$ (**13**): Ausgehend von FcOH und $\text{PhP}(\text{O})\text{Cl}_2$ wurden 124 mg (47%) eines gelben, luft- und hydrolysebeständigen Feststoffes gebildet (Schmp. 177°C). EI-MS: $m/e = 526$ (M^+ , 100%)

5.2.2.2. *Darstellung von Ferrocenylphosphonsäurediferrocenylester 14.* Zu einer Lösung von 242 mg (0.5 mmol) Chlorphosphonsäurediferrocenylester, $\text{CIP}(\text{O})(\text{OFC})_2$ (**9a**), in 40 ml THF wurde bei -78°C eine Lösung von 0.5 mmol Ferrocenyllithium in 10 ml THF langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Hochvakuum zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde über Kieselgel chromatographiert. Die Elution des Produktes erfolgte mit Dichlormethan/THF (15:1).

$\text{FcP}(\text{O})(\text{OFC})_2$ (**14**): gelber, luft- und hydrolysebeständiger Feststoff; 117 mg (37%) (Schmp. 194°C). EI-MS: $m/e = 634$ (M^+ , 100%)

5.2.3. Darstellung substituierter 1,3-Dioxa-2-(oxo)-phospha-[3]ferrocenophane

5.2.3.1. *Umsetzung von 1,1'-Ferrocendiol mit substituierten Phosphonsäure-dichloriden.* Die Synthese der 1,3-Dioxa-2-(oxo)phospha-[3]ferrocenophane erfolgte analog Vorschrift 5.2.1 aus 218 mg (1.0 mmol) 1,1'-Ferrocendiol und 1.0 mmol des betreffenden Phosphonsäuredichlorids bzw. $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$. Die Produkte wurden mit Dichlormethan/THF (15:1) von der Silicagel-Säule eluiert.

$\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ (**15**): Ausgehend von $\text{fc}(\text{OH})_2$ und $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ bildeten sich 158 mg (53%) eines gelben, sehr luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffes. EI-MS: $m/e = 298$ (M^+ , 100%)

$\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$ (**16**): Ausgehend von $\text{fc}(\text{OH})_2$ und $\text{MeP}(\text{O})\text{Cl}_2$ wurden 81 mg (29%) eines gelben, luft- und hydrolysebeständigen Feststoffes erhalten (Schmp. 87°C). EI-MS: $m/e = 278$ (M^+ , 100%)

$\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})^n\text{Bu}$ (**17**): Ausgehend von $\text{fc}(\text{OH})_2$ und $^n\text{BuP}(\text{O})\text{Cl}_2$ ließen sich 115 mg (36%) eines gelben, luft- und hydrolysebeständigen Feststoffes isolieren (Schmp. 101°C). EI-MS: $m/e = 320$ (M^+ , 100%)

$\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}$ (**18**): Ausgehend von $\text{fc}(\text{OH})_2$ und $\text{PhP}(\text{O})\text{Cl}_2$ entstanden 207 mg (61%) eines gelben, luft- und hydrolysebeständigen Feststoffes (Zers. 175°C). EI-MS: $m/e = 340$ (M^+ , 100%)

5.2.3.2. *Umsetzung von 1,3-Dioxa-2-chloro(oxo)phospha-[3]ferrocenophan mit Lithiumorganylen.* Die Reaktionen wurden analog Vorschrift 5.2.2.2 ausgehend von 298 mg (1.00 mmol) $\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ (**15**) und 1.0 mmol des betreffenden Lithiumorganyls durchgeführt. Die Rohprodukte wurden säulenchromatographisch von Verunreinigungen und Nebenprodukten befreit (Elution mit Dichlormethan/THF (15:1)).

$\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})^t\text{Bu}$ (**19**): Ausgehend von $\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ (**15**) und $^t\text{BuLi}$ wurden 70 mg (22%) eines gelben, luft- und hydrolysebeständigen Feststoffes isoliert (Schmp. 141°C). EI-MS: $m/e = 320$ (M^+ , 45%); 264 ($\text{M}^+ - ^t\text{Bu}$, 100%)

$\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})\text{Fc}$ (**20**): Ausgehend von $\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ (**15**) und FcLi bildeten sich 255 mg (57%) eines gelben, luft- und hydrolysebeständigen Feststoffes (Schmp. 185°C). EI-MS: $m/e = 448$ (M^+ , 100%)

5.2.3.3. *Umsetzungen von 1,3-Dioxa-2-chloro(oxo)phospha-[3]ferrocenophan mit Ferrocenol und 1,1'-Ferrocendiol.* Die Reaktionen wurden mit 298 mg (1.0 mmol) $\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ (**15**) und 202 mg (1.0 mmol) Ferrocenol bzw. 108 mg (0.5 mmol) 1,1'-Ferrocendiol durchgeführt. Die Verbindungen wurden säulenchro-

matographisch von Verunreinigungen und Nebenprodukten befreit, die Elution erfolgte mit Dichlormethan.

$\text{fcO}_2\text{P}(\text{O})\text{OFc}$ (**21**): gelber, luft- und hydrolysebeständiger Feststoff; 275 mg (59%) (Schmp. 187°C). EI-MS: $m/e = 464$ (M^+ , 100%)

$\text{fcO}_2[\text{P}(\text{O})\text{O}_2\text{fc}]_2$ (**22**): gelber, luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff; 247 mg (33%) (Schmp. 173°C). EI-MS: $m/e = 742$ (M^+ , 100%); 480 ($\text{M}^+ - \text{fcO}_3\text{P}$, 25%)

An den Verbindungen **3**, **7**, **10a**, **15**, **18**, **20** und **21** wurden von P.Zanello cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt [14].

5.3. Spektroskopische Messungen

Für die Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung: NMR-Spektroskopie: Bruker ARX 250 (^1H , ^{13}C , ^{31}P) und Jeol EX 270 (^1H und ^{13}C)

Massenspektrometrie: Finnigan MAT 8500 (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) sowie Varian MAT 311 A (Feld-Desorption).

5.4. Röntgenstrukturanalyse von fcO_2PPh (**8**) [28]

Kristall: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{FeO}_2\text{P}$, orange, irregulär, mit den Dimensionen $0.35 \times 0.25 \times 0.18 \text{ mm}^3$. Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (triklin) mit den Gitterparametern $a = 757.6(2)$, $b = 976.3(2)$, $c = 988.1(2) \text{ pm}$, $\alpha = 96.52(3)^\circ$, $\beta = 97.13(3)^\circ$, $\gamma = 112.45(3)^\circ$ und $Z = 2$. Absorptionskoeffizient: 1.260 mm^{-1} .

Datensammlung: Siemens P4 Diffraktometer mit $\text{Mo}_\alpha\text{-K}_\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$), Graphitmonochromator. Bei $T = 296 \text{ K}$ wurden 3679 Reflexe mittels ω -scan im 2θ -Bereich von 3.0° bis 55.0° gemessen; 3002 Reflexe davon sind symmetrieunabhängig und beobachtet ($F = 0.0 \sigma(F)$). Im Abstand von jeweils 100 Reflexen wurde die Stabilität des Primärstrahls durch das Messen dreier Standardreflexe kontrolliert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Nach Durchführung der Lorentz- und Polarisationskorrektur konnte die Struktur mittels direkter Methoden (Siemens SHELXTL-PLUS) gelöst werden. In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop gerechnet, die H-Atome wurden auf berechneten Positionen mit einem festen isotropen Temperaturfaktor gemäß dem "riding model" behandelt. Die Verfeinerung für 182 Parameter konvergierte bei den Werten $R = 0.028$ und $wR = 0.026$ ($w^{-1} = \sigma^2(F)$). Die max/min Restelektronendichte betrug $0.27 / -0.31 \times 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^3$.

Anerkennung

Für die kontinuierliche Förderung unserer Arbeiten sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie sehr dankbar.

Bibliographie

- [1] J.C. Kotz, C.L. Nivert, J. Organomet. Chem. 52 (1973) 387.
- [2] J.C. Kotz, C.L. Nivert, J.M. Lieber, R.C. Reed, J. Organomet. Chem. 91 (1975) 87.
- [3] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, O.B. Afanasova, K.I. Grandberg, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1978) 1919; CA 90 (1979) 23216x.
- [4] V.S. Tolkunova, A.Z. Rubezhov, V.I. Bakhmutov, V.D. Vil'chevskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1981) 2228; CA 96 (1982) 85722s.
- [5] P. K. Baker, D.J.T. Sharp, J. Coord. Chem. 16 (1988) 389.
- [6] M. Onishi, K. Hiraki, H. Itoh, H. Eguchi, S. Abe, T. Kawato, Inorg. Chim. Acta 145 (1988) 105.
- [7] T.M. Miller, K.J. Ahmed, M.S. Wrighton, Inorg. Chem. 28 (1989) 2347.
- [8] S.T. Chacon, W.R. Cullen, M.I. Bruce, O.B. Shawkataly, F.W.B. Einstein, R.H. Jones, A.C. Willis, Can. J. Chem. 68 (1990) 2001.
- [9] P.K. Baker, K.R. Flower, Polyhedron 9 (1990) 2233.
- [10] P.K. Baker, K.R. Flower, J. Organomet. Chem. 405 (1991) 299.
- [11] W.R. Cullen, S.J. Rettig, T.C. Zheng, Can. J. Chem. 70 (1992) 2215.
- [12] F. Estevan, P. Lahuerta, J. Latorre, E. Peris, S. Garcia Granda, F. Gomez-Beltran, A. Aguirre, M.A. Salvado, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1993) 1681.
- [13] T. Hayashi, Asymmetric catalysis with chiral ferrocenylphosphine ligands, Kapitel 2 in: A. Togni, T. Hayashi (Hrsg.), Ferrocenes: Homogenous Catalysis-Organic Synthesis-Materials Science, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995, S. 105.
- [14] M. Herberhold, A. Hofmann, W. Milius, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, Inorg. Chim. Acta, im Druck.
- [15] (a) H.-D. Brendel, Dissertation, Universität Bayreuth, 1993, S. 26; (b) P. Leitner, Dissertation, Universität Bayreuth, 1989, S. 64.
- [16] M. Herberhold, Ch. Dörnhöfer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] M. Herberhold, Ch. Dörnhöfer, A. Scholz, G.-X. Jin, Phosphorus, Sulfur and Silicon 64 (1992) 161.
- [18] A.G. Osborne, R.E. Hollands, A.G. Nagy, J. Organomet. Chem. 373 (1989) 229.
- [19] A.G. Osborne, R.E. Hollands, R.F. Bryan, S. Lockhart, J. Organomet. Chem. 288 (1985) 207.
- [20] M. Herberhold, H.-D. Brendel, J. Organomet. Chem. 458 (1993) 205.
- [21] W. Henderson, A.G. Oliver, A.J. Downard, Polyhedron 15 (7) (1996) 1165.
- [22] J.C. Tebbby, in: J.G. Verkade, L.D. Quin (Hrsg.), Phosphorus-31-NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.
- [23] J. A. Adeleke, L.-K. Liu, Acta Cryst. C49 (1993) 680.
- [24] A. Houlton, R.M.G. Roberts, J. Silver, M.G.B. Drew, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1990) 1543.
- [25] B. Beagley, D.W.J. Cruickshank, T.G. Hewitt, K.H. Jost, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 65 (1969) 1219.
- [26] A.N. Nesmeyanov, W.A. Ssasonowa, V.N. Drosd, Chem. Ber. 93 (1960) 2717.
- [27] F.L. Hedberg, H. Rosenberg, Tetrahedron Lett. 46 (1969) 4011.
- [28] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-408319, der Autoren und des zeitschriftenzitats angefordert werden.