

# Azodicarbonsäureester und Diazoessigester als Reaktionspartner des Ferriphosphaalkens [Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeP=C(Ph)NMe<sub>2</sub>]

Lothar Weber\*, Stefan Kleinebeker, Hans-Georg Stammler und Anja Stammler

Bielefeld, Fakultät für Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 2001.

**Inhaltsübersicht.** Die Reaktion äquimolarer Mengen des Ferriphosphaalkens [Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeP=C(Ph)NMe<sub>2</sub>] (**1**) und Azodicarbonsäurediethylester liefert den Komplex (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>-FeP{CH(Ph)NMe<sub>2</sub>}N(CO<sub>2</sub>Et)N=C(CO<sub>2</sub>Et)O (**3**) als Ergebnis einer cheletropen [1+4]-Cycloaddition mit nachfolgender Umprotonierung. Die Diazoessigester N<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>R (**8a**:R=*t*Bu; **8b**:Et) rea-

gieren mit **1** unter Bildung der N-metallierten 1,2,3-Diazaphosphole [Cp\*(CO)<sub>2</sub>Fe-NP=C(Ph)C(CO<sub>2</sub>R)=N] (**11a,b**). Die Verbindungen **3**, **11a** und **11b** wurden auf elementanalytischem und spektroskopischem Weg (IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR) charakterisiert. Die Molekülstruktur von **11a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

## Azodicarboxylates and Diazoacetates as Reactants of the Ferriphosphaalkene [Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeP=C(Ph)NMe<sub>2</sub>]

**Abstract.** Reaction of equimolar amounts of the ferriphosphaalkene [Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeP=C(Ph)NMe<sub>2</sub>] (**1**) and diethyl azodicarboxylate afforded the complex [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeP{CH(Ph)NMe<sub>2</sub>}N(CO<sub>2</sub>Et)N=C(CO<sub>2</sub>Et)O (**3**) as the result of a cheletropic [1+4] cycloaddition with subsequent transprotonation. The diazoacetates N<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>R (**8a**:R=*t*Bu; **8b**:Et) and **1** gave rise to the formation of the N-metallated 1,2,3-diazaphospholes

[Cp\*(CO)<sub>2</sub>Fe-NP=C(Ph)C(CO<sub>2</sub>R)=N] (**11a,b**). Compounds **3**, **11a** and **11b** were characterized by means of elemental analyses and spectroscopy (IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR). The molecular structure of **11a** was determined by X-ray diffraction analysis.

**Keywords:** Azo compounds; Diazo compounds; Phosphaalkenes; Iron; Heterocycles

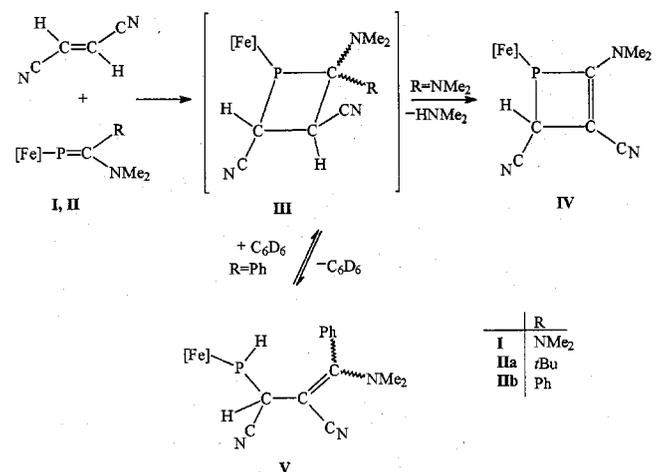
### 1 Einleitung

Fumarodinitril und das Phosphaalken [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeP=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**I**) reagieren spontan zum 1,2-Dihydrophosphet **IV** und Dimethylamin, ohne daß sich das Primäraddukt **III** dabei fassen bzw. spektroskopisch nachweisen lässt (Schema 1) [1]. Demgegenüber verläuft die Umsetzung des Alkens mit den Phosphaalkenen [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeP=C(R)NMe<sub>2</sub>] **IIa** (R=*t*Bu) und **IIb** (R=Ph) lediglich zur Stufe der Phosphetane vom Typ **III** (Schema 1) [2].

Die Eliminierung von HNMe<sub>2</sub> wird weder bei **IIIa** (R=*t*Bu) noch bei **IIIb** (R=Ph) beobachtet. In Lösung unterliegt jedoch **IIIb** einer Ringöffnung zu den sekundären Ferriphosphanen **V** (Schema 1) [2].

Der ausgeprägte Trend zur Aminabspaltung aus den Primäraddukten findet sich auch im Verhalten von **I** gegenüber Azo- und Diazoverbindungen wieder.

So führt die Umsetzung von **I** mit Azodicarbonsäureestern glatt zu den Kondensationsprodukten **VII**. Auch hier haben wir bislang keine experimentellen Belege für das postulierte Intermediat **VI** [3].

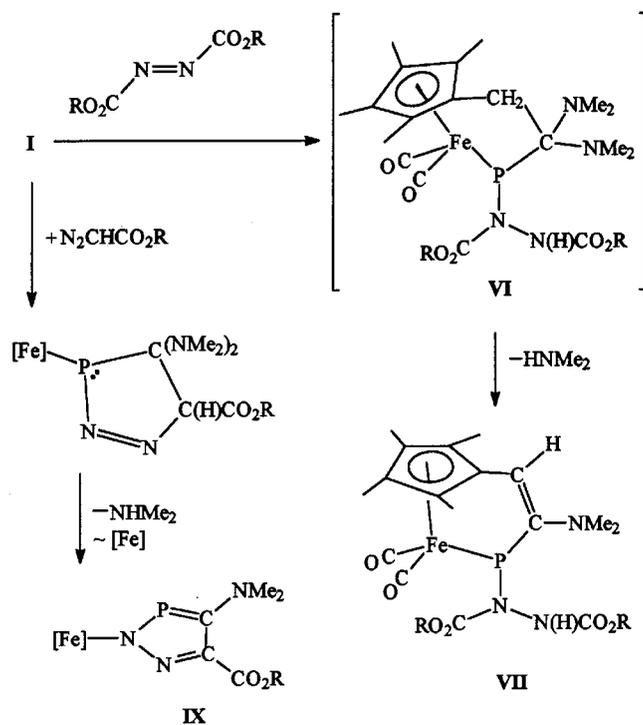


Schema 1

Ganz ähnlich gestaltet sich die Problematik bei der Synthese von 1,2,3-Diazaphospholen **IX** aus **I** und Diazoessigestern [4].

Um zusätzliche Belege für den postulierten Reaktionsablauf bei der Bildung der Produkte **VII** und **IX** zu gewinnen, hat sich der Ersatz von **I** durch **IIa** bzw. **IIb** [5] angeboten, denn mit diesen Phosphaalkenen war nie die Eliminierung von Dimethylamin aus den Primäraddukten aufgetreten.

\* Prof. Dr. L. Weber  
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld  
Universitätsstraße 25  
D-33615 Bielefeld  
Fax: (+49) 521-106-6146  
E-Mail: lothar.weber@uni-bielefeld.de

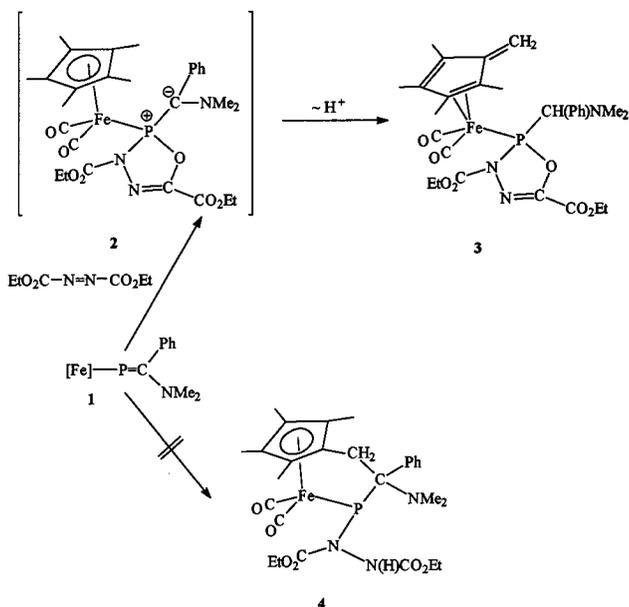


Schema 2

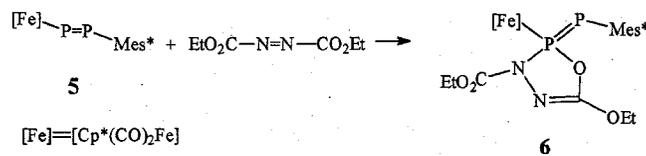
## 2 Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von **1** mit der äquimolaren Menge an Azodicarbonyl-diethylester in einen Diethylether/ *n*-Hexangemisch im Temperaturbereich von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis Raumtemperatur führt zu der Bildung des 1:1-Addukts **3**, das in 72 % Ausbeute als gelbes Pulver erhalten. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei  $\delta = 168.8$  und  $\delta = 170.9$  im Intensitätsverhältnis von 3:2, die auf das Vorliegen zweier Diastereoisomeren hindeutet. Der Vergleich des IR-Spektrums des Produkts mit jenem von **VII** ( $\text{R} = \text{Et}$ ), wo sehr starke  $\nu(\text{CO})$ -Banden für die terminalen Carbonylliganden bei  $\tilde{\nu} = 2002$  und  $1946\text{ cm}^{-1}$  und starke Banden für die Carbonylvalenzschwingung der Esterfunktionen bei  $\tilde{\nu} = 1753$  und  $1693\text{ cm}^{-1}$  registriert wurden, läßt klar erkennen, daß es sich nicht um die erwartete Verbindung **4** handeln kann.

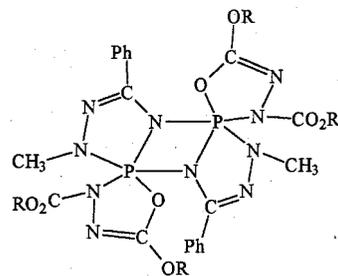
Zwar ist die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden für die Liganden im Produkt ( $\tilde{\nu} = 2010, 1958\text{ cm}^{-1}$ ) nicht überraschend, doch das Auftreten einer starken Bande bei  $\tilde{\nu} = 1708\text{ cm}^{-1}$  und einer mittelstarken Bande bei  $\tilde{\nu} = 1631\text{ cm}^{-1}$  ist mit Struktur **4** unvereinbar. Wir ordnen die Bande bei  $1631\text{ cm}^{-1}$  daher der  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung in Komplex **3** zu, der aus einer cheletropen [1+4]-Cycloaddition von **1** mit dem Azodicarbonyl-ester hervorgeht. Ein solches Reaktionsmuster wurde bei der Umsetzung des Ferriodiphosphens **5** mit Azodicarbonyl-estern zu **6** beobachtet [6]. In **6** wurden Banden bei  $\tilde{\nu} = 1740$  und  $1653\text{ cm}^{-1}$  der Ester-carbonyl- und der  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung zugeordnet. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** werden Resonanzen bei  $\delta = 156.3$  (d,  $J_{\text{PC}} = 6.5\text{ Hz}$ ) und  $156.5$  (d,  $J_{\text{PC}} = 6.5\text{ Hz}$ ) den Kohlenstoffatomen



Schema 3

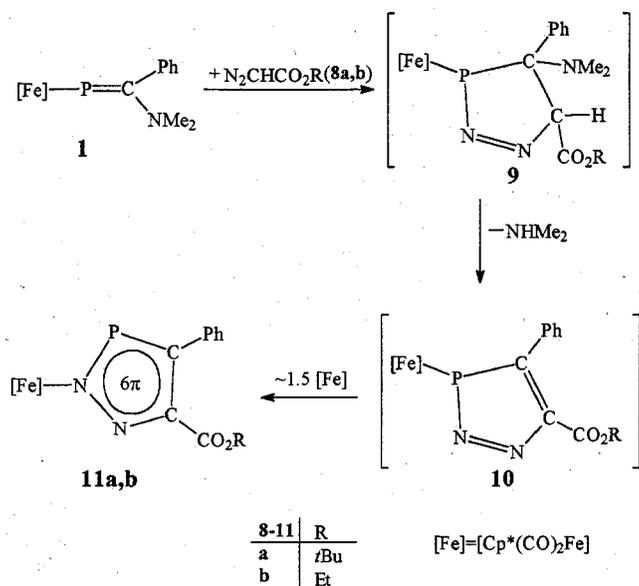


Schema 4

7 R=Me, Et, *i*Pr,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ 

der  $\text{C}=\text{N}$ -Einheit zugeordnet. Singulets bei  $\delta = 157.4$  und  $158.3$  ordnen wir den Carbonylkohlenstoffatomen der Esterfunktionen zu. In **6** wurden diese Kerne als Multipletts bei  $\delta = 156.3$  und  $157.2$  beobachtet [6], während in den Polycylen **7**, die ähnliche Oxadiazaphospholen-Einheiten haben, die C-Atome der  $\text{C}=\text{N}$ -Einheiten bei  $\delta = 153.2\text{--}154.1$  und jene der Estergruppe bei  $\delta = 154.1\text{--}155.8$  gefunden werden [7].

Durch die cheletrope Cycloaddition wird im Primäraddukt eine Ylidfunktion erzeugt, die als starke Base eine der Ringmethylgruppen deprotonieren kann. Hierbei wird aus dem  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -ein Tetramethylfulvalen-Ligand. Das Methin-



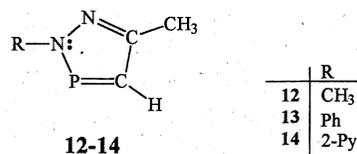
Schema 5

proton der PCH(Ph)-Gruppe der beiden Isomeren von **3** wird breiten Singulets bei  $\delta=4.18$  und  $4.20$  zugeordnet. Die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -Kerne geben im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Anlaß zu zwei Dubletts bei  $\delta=73.1$  ( $^1J_{\text{PC}}=30.6$  Hz) und  $\delta=73.9$  ( $^1J_{\text{PC}}=31.6$  Hz). Im teilkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden zwei Doppeldubletts mit  $^1J_{\text{CH}}=125.3$  und  $125.8$  Hz registriert. Für die acht chemisch und magnetisch verschiedenen Ringmethylgruppen in den beiden Diastereoisomeren sollten in den  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren jeweils insgesamt 8 Singulettresonanzen auftreten. Von diesen werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 6 und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum 3 Resonanzen beobachtet. Die exocyclische Methylengruppe gibt im freien Tetramethylfulvalen Anlaß zu Singulets bei  $\delta^1\text{H}=5.47$  und  $\delta^{13}\text{C}=110.6$  [8]. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3** ordnen wir Singulets bei  $\delta=64.3$  und  $64.4$  diesem Kohlenstoffatom zu. Im teilkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde die Konstante  $^1J_{\text{CH}}=144.8$  Hz ermittelt. In  $[\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{Ph})(\text{Me}_4\text{C}_5\text{CH}_2)]$  wurde für dieses  $^{13}\text{C}$ -Atom  $\delta=63.53$  ( $^1J_{\text{CH}}=144.8$  Hz) gemessen [9]. Die Methylenprotonen dieser Gruppe werden vom Multiplett für die  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffatome der Ethylengruppen im Bereich von  $\delta=3.92$ – $4.21$  verdeckt.

Leider konnten von Verbindung bisher keine Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden.

Die Umsetzung von **1** mit äquimolaren Mengen der Diazoessigester  $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{R}$  (**8a**:  $\text{R}=\textit{t}\text{Bu}$ ; **8b**:  $\text{R}=\text{Et}$ ) in einem Diethylether/ *n*-Hexangemisch im Temperaturintervall von  $-60$  °C bis Raumtemperatur liefert die N-metallierten 1,2,3-Diazaphosphole **11a,b** in Form hellgelber Kristalle und in Ausbeuten von 57 bis 81 %. Die Produkte lösen sich gut in etherischen und aromatischen Solventien, während sie in gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich sind.

Wie schon im Fall von **1** beobachtet, wird die dipolare [3+2]-Cycloaddition von einer spontanen Dimethylaminab-



spaltung und einer sigmatropen 1,5-Verschiebung des Metallkomplexfragments vom Phosphoratom zum benachbarten Stickstoffatom gefolgt. Demgegenüber führt die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\textit{t}\text{Bu})(\text{NMe}_2)]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{As}=\text{C}(\text{Ph})(\text{NMe}_2)]$  mit **8a,b** lediglich zur Zersetzung. Offenbar ist zur erfolgreichen (3+2)-Cycloaddition eine genügend hohe Nucleophilie am metallierten Pentelatom notwendig. Die hier erstmals beobachtete Amineliminierung aus einem Folgeprodukt von **1** erklären wir mit der Aromatizität des 1,2,3-Diazaphosphol-Systems, die auch die Triebkraft für die Verschiebung des Fe-Atoms liefert.

In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **11a,b** werden jeweils Singulets bei  $\delta=266.5$  und  $266.9$  beobachtet, die gegenüber jenen von **IXa** ( $\text{R}=\textit{t}\text{Bu}$ ,  $\delta=228.8$ ) und **IXb** ( $\text{R}=\text{Et}$ ,  $\delta=229.1$ ) geringfügig zu tiefem Feld verschoben sind. Die Werte sind auch gut mit den chemischen Verschiebungen  $\delta^{31}\text{P}$  der metallfreien 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole **12** ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\delta=228.9$ ), **13** ( $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\delta=225$ ) und **14** ( $\text{R}=\text{2-py}$ ,  $228.1$ ) vergleichbar [10].

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Produkte wird das phenylsubstituierte Ringkohlenstoffatom als Dublett bei  $\delta=161.9$  ( $^1J_{\text{PC}}=45.0$  Hz) (**11a**) bzw.  $\delta=162.4$  ( $^1J_{\text{PC}}=46.1$  Hz) (**11b**) beobachtet. Für die aminosubstituierten Ringkohlenstoffatome in **IXa** und **IXb** wurden Dubletts bei deutlich tieferem Feld ( $\delta=183.5$ ,  $^1J_{\text{PC}}=50.2$ ) und ( $\delta=184.0$ ,  $^1J_{\text{PC}}=50.4$  Hz) registriert. Das durch die Estergruppe funktionalisierte Kohlenstoffatom gibt in **11a,b** Anlaß zu Resonanzen bei  $\delta=157.7$  (d,  $^2J_{\text{PC}}=6.9$  Hz) und  $\delta=152.9$  (d,  $^2J_{\text{PC}}=8.0$  Hz). Aufgrund der  $\pi$ -Konjugation des Rings mit der Aminogruppe in **IXa** und **IXb** erscheinen dort die entsprechenden Absorptionen bei etwas höherem Feld ( $\delta=142.5$  d,  $^2J_{\text{PC}}=9.2$  Hz und  $146.2$ s). Die terminalen Carbonylliganden in **11a,b** verursachen Signale bei  $\delta=214.9$ s (**11a**) und  $\delta=214.9$  (d,  $^3J_{\text{PC}}=4.6$  Hz) (**11b**), was gut mit den entsprechenden Werten in **IXa** und **IXb** ( $\delta=215.1$  d,  $^3J_{\text{PC}}=5.1$  Hz und  $\delta=214.0$ s) übereinstimmt. Die  $^{13}\text{C}$ -Atome der Ester-carbonylgruppen in **11a,b** werden bei  $\delta=163.0$ (s) und  $163.7$  (d,  $^3J_{\text{PC}}=3.5$  Hz) beobachtet.

Komplex **11a** zeigt im IR-Spektrum zwei intensive  $\nu(\text{CO})$ -Banden für die  $[\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Gruppe bei  $2023$  und  $1971$   $\text{cm}^{-1}$ , während für die Carbonylvalenzschwingung der Esterfunktion eine starke Bande bei  $1708$   $\text{cm}^{-1}$  beobachtet wird. In **IXa** wurden die entsprechenden  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei  $2024$ ,  $1959$  und  $1695$   $\text{cm}^{-1}$  registriert.

#### Röntgenstrukturanalyse von **11a**

Einkristalle von **11a** wurden in Form orangefarbener Nadeln aus Diethylether bei  $4$  °C gezüchtet. Einzelheiten zur

**Tabelle 1** Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **11a**.

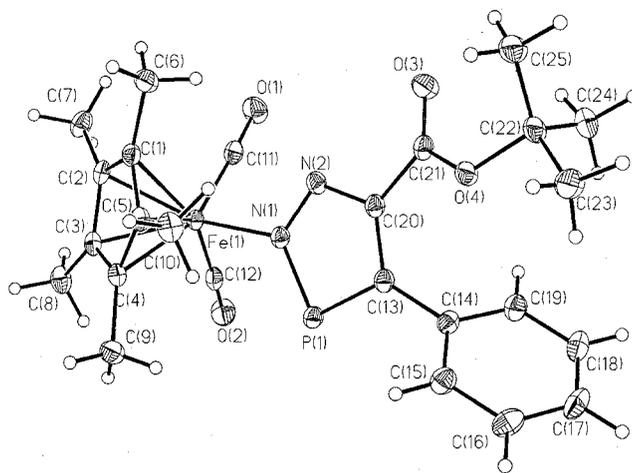
|   |   |
|---|---|
| Summenformel  | C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P |
| Molmasse /g mol <sup>-1</sup>                       | 508.32  |
| Meßtemperatur /K                                    | 100   |
| Kristallgröße /mm <sup>3</sup>                      | 0.21×0.08×0.06  |
| Kristallsystem                                      | monoklin  |
| Raumgruppe  | P2 <sub>1</sub> /c  |
| Zellparameter:                                      |   |
| <i>a</i> / Å  | 8.4230(1)   |
| <i>b</i> / Å  | 11.8080(1)  |
| <i>c</i> / Å  | 24.7000(3)  |
| β / °   | 97.3780(5)  |
| Zellvolumen / Å <sup>3</sup>                        | 2436.29(5)  |
| <i>Z</i>  | 4   |
| <i>d</i> <sub>ber</sub> / g cm <sup>-3</sup>        | 1.386   |
| Mo K <sub>α</sub> , λ / Å                           | 0.71073   |
| μ / mm <sup>-1</sup>                                | 0.718   |
| Meßgerät  | Nonius Kappa CCD  |
| Meßbereich  | 3° < θ < 27.5°  |
| Gemessene Reflexe                                   | 50886   |
| unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )             | 5582 (0.041)  |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )              | 4694  |
| Absorptionskorrektur                                | Multi-Scan  |
| Zahl der Parameter                                  | 306   |
| R1 für Reflexe mit <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )       | 0.0304  |
| wR(F <sup>2</sup> ), alle Reflexe                   | 0.0756  |
| max. Restelektronendichte <i>e</i> / Å <sup>3</sup> | 0.356   |
| Strukturlösung und Verfeinerungsprogramme           | SHELX 97  |

**Tabelle 2** Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / ° von **11a**

|             |          |                   |            |
|-------------|----------|-------------------|------------|
| Fe(1)-C(12) | 1.782(2) | C(12)-Fe(1)-C(11) | 94.75(8)   |
| Fe(1)-C(11) | 1.791(2) | C(12)-Fe(1)-N(1)  | 94.20(6)   |
| Fe(1)-N(1)  | 1.967(1) | C(11)-Fe(1)-N(1)  | 90.88(6)   |
| P(1)-N(1)   | 1.690(1) | N(1)-P(1)-C(13)   | 90.63(7)   |
| P(1)-C(13)  | 1.732(2) | C(21)-O(4)-C(22)  | 121.6(1)   |
| O(1)-C(11)  | 1.138(2) | N(2)-N(1)-P(1)    | 115.7(1)   |
| O(2)-C(12)  | 1.144(2) | N(2)-N(1)-Fe(1)   | 119.1(1)   |
| O(3)-C(21)  | 1.208(2) | P(1)-N(1)-Fe(1)   | 125.10(7)  |
| O(4)-C(21)  | 1.343(2) | N(1)-N(2)-C(20)   | 109.8(1)   |
| O(4)-C(22)  | 1.482(2) | O(1)-C(11)-Fe(1)  | 177.75(15) |
| N(1)-N(2)   | 1.337(2) | O(2)-C(12)-Fe(1)  | 176.24(15) |
| N(2)-C(20)  | 1.354(2) | C(20)-C(13)-C(14) | 127.28(14) |
| C(13)-C(20) | 1.409(2) | C(20)-C(13)-P(1)  | 107.49(11) |
| C(13)-C(14) | 1.485(2) |                   |            |
|             |          | C(14)-C(13)-P(1)  | 125.04(12) |
|             |          | N(2)-C(20)-C(13)  | 116.40(14) |
|             |          | N(2)-C(20)-C(21)  | 115.74(14) |
|             |          | C(13)-C(20)-C(21) | 127.85(14) |
|             |          | O(3)-C(21)-O(4)   | 125.36(15) |
|             |          | O(3)-C(21)-C(20)  | 124.46(15) |
|             |          | O(4)-C(21)-C(20)  | 110.19(13) |

Durchführung der Kristallstrukturbestimmung finden sich in Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Das Molekül (Abb. 1) zeigt die Struktur einer verzerrten "piano-stool"-Anordnung [C(11)-Fe(1)-C(12) 94.75(8)°, N(1)-Fe(1)-C(11) 90.88(6)°, N(1)-Fe(1)-C(12) 94.20(6)°], wobei zwei Beine durch die fast linearen Carbonylgruppen [Fe(1)-C(11)-O(1)= 177.8(2)°; Fe(1)-C(12)-O(2)= 176.2(2)°] repräsentiert werden. Am interessantesten an der Molekülstruktur von **11a** ist die Struktur des heterocyclischen Liganden, der mit dem Eisenatom über eine Fe-N-Einfach-

**Abb. 1** Molekülstruktur von **11a** im Kristall

bindung von 1.967(1) Å verknüpft ist. In **IXa** wurde hierfür eine Bindungslänge von 1.953(6) Å gemessen. In anderen niedervalenten Carbonyleisenkomplexen variieren die Fe-N-Abstände zwischen 1.80 und 2.00 Å. Die endocyclischen Ringbindungen N(1)-N(2) [1.337(2) Å], P(1)-N(1) [1.690(1) Å], P(1)-C(13) [1.732(2) Å], N(2)-C(20) [1.354(2) Å] und C(13)-C(20) [1.409(2) Å] sind jenen in **IXa** [1.342(7), 1.703(6), 1.746(8), 1.346(8) und 1.425(10) Å] ähnlich. Der endocyclische Winkel am Phosphoratom in **11a** und **IXa** beträgt 90.63(7)° bzw. 91.0(4)°. Das Fe-Atom liegt in der Ebene des Heterocyclus (maximale Abweichung -0.0013 Å). Der Phenylring und der 1,2,3-Diazaphospholring schließen einen Interplanarwinkel von 58.9° ein.

Die hier vorgestellten Ergebnisse verdienen aus verschiedenen Gründen besondere Aufmerksamkeit. Zum einen liefern 1,3-dipolare Cycloadditionen von Acyldiazoalkanen mit geeignet substituierten Phosphaalkenen wie etwa Me<sub>3</sub>SiP=C(R<sup>1</sup>)OSiMe<sub>3</sub> oder ClP=C(R<sup>1</sup>)SiMe<sub>3</sub> gewöhnlich 1,2,4-Diazaphosphole und nicht die hier erhaltenen 1,2,3-Isomere [11]. Diazoalkane addieren sich auch regiospezifisch unter P-C-Verknüpfung an Phosphaalkine R<sup>2</sup>C≡P (R<sup>2</sup>= Neopentyl, *i*Pr, *t*Bu) [12]. Die regioisomeren 1,2,3-Diazaphosphole entstehen jedoch als Nebenprodukte bei der Cycloaddition von N<sub>2</sub>=CH-CO<sub>2</sub>*t*Bu an HC≡P [12] oder von CF<sub>3</sub>CH=N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me an *i*Pr<sub>2</sub>N-C≡P [13].

Die Koordinationschemie von 1,2,3-Diazaphospholen ist bislang kaum entwickelt. Man kennt einige wenige P- und N-koordinierte σ-Komplexe, bei denen der Ring ausschließlich als Zweielektronendonator über das entsprechende freie Elektronenpaar am Heteroatom fungiert [14]. Neben **IXa,b** sind die Verbindungen **11a,b** die ersten Übergangsmetall-Komplexe von 1,2,3-Diazaphospholen, bei denen ein 17-Valenzelektronenfragment anstelle eines organischen Restes an das Ringatom N(2) gebunden ist. π-Komplexe von 1,2,3-Diazaphospholen sind bis heute unbekannt.

### 3 Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N<sub>2</sub>-Schutzgas in N<sub>2</sub>-gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. [η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>](CO)<sub>2</sub>Fe-P=C(Ph)NMe<sub>2</sub>] (**1**) [5] wurde nach Literaturvorschrift erhalten. Die Azodicarbonsäureester RO<sub>2</sub>C-N=N-CO<sub>2</sub>R (R=Et, *t*Bu, CH<sub>2</sub>Ph) sowie die Diazoessigsäureester N<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>R (R=Et, *t*Bu) wurden gekauft und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeP[CH(Ph)NMe<sub>2</sub>]OC(OEt)=N-NCO<sub>2</sub>Et] (**3**): Eine Lösung von 0.41g (2.4mmol) Azodicarbonsäure-diethylester in 80 ml *n*-Hexan wird bei -20 °C zur Lösung von 0.97g (2.4mmol) **1** in 80 ml Diethylether getropft. Es wird 2h bei Raumtemperatur gerührt, die Lösung auf ca. 60 ml konzentriert und 16h bei 4 °C gelagert.

Ein Diastereomerenmischung von **3** wird als gelber Niederschlag erhalten. Ausbeute: 1.01g (72 %).

C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>(585.41); C 55.32 (ber. 55.41); H 6.28 (6.20); N 7.11 (7.18) %.

IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  (FeCO) 2010vs, 1958vs,  $\tilde{\nu}$  (CO)<sub>Ester</sub> 1708s,  $\tilde{\nu}$  (CN) 1631s cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.28 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.1 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.41, 1.43 (2t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.1 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.73, 1.75 (2s, 3H, C<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 1.84 (s, 3H, C<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 2.05, 2.17 (2s, 3H, C<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>); 2.21 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 3.92–4.21 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und Me<sub>4</sub>C<sub>4</sub>C=CH<sub>2</sub>); 4.18, 4.20 (2s, 1H, PCH); 7.30–7.35 (m, 5H, Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.5, 9.7, 10.2 [3s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 14.6, 14.7, 14.8, 15.4 (4s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 43.7 (s, NCH<sub>3</sub>), 61.3, 61.6, (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 64.3, 64.4 (2s, C=CH<sub>2</sub>), 73.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub>=30.6 Hz, PCH), 73.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub>=31.6 Hz, PCH), 88.8, 89.2, 94.0, 94.8, 98.7, 99.2, 99.4, 99.8, 99.9, 105.5 (10s, Me<sub>4</sub>C<sub>4</sub>C=CH<sub>2</sub>), 128.1, 130.9, 133.2 (3s, Ph), 156.3 (d, J<sub>PC</sub>=6.5 Hz, C=N), 156.5 (d, J<sub>PC</sub>=6.5 Hz, C=N), 157.4, 158.3 (2s, CO<sub>2</sub>Et), 212.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=13.8 Hz, FeCO), 212.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=13.7 Hz, FeCO), 213.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>, 24.0 Hz, FeCO), 213.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=28.8 Hz, FeCO). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 168.8s, 170.9s. - MS/ESI pos. (m/z) = 586 (MH<sup>+</sup>, 100 %).

(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe-NNC(CO<sub>2</sub>*t*Bu)C(Ph)P (**11a**): Die Lösung von 0.41g (1.0mmol) **1** in 30ml Diethylether wird bei -60 °C mit der Lösung von 0.15g (1.0mmol) Diazoessigsäure-tert-butylester in 20ml Hexan versetzt. Man rührt die hellrote Lösung 16h bei Raumtemperatur. Anschließend werden das Lösungsmittelgemisch und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 20ml Diethylether gelöst. Nach dem Filtrieren wird die Lösung bei -28 °C gelagert, wobei orangefarbenes **11a** auskristallisiert. Ausbeute 0.41g (81 %).

C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P (508.34); C 59.09 (ber. 59.07); H 5.83 (5.75); N 5.67 (5.51) %.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [Fe(CO)] 2023vs, 1971vs;  $\tilde{\nu}$  (CO)<sub>Ester</sub> 1708s cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.26 [s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.32 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.05–7.54 (m, 5H, Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.7 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 25.0 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 75.5 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 97.8 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 126.2–129.8 (Ph), 136.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=18.2 Hz, *i*-C-Ph), 157.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=6.9 Hz, P=C-C), 161.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=45.0 Hz, P=C-C), 163.0 (s, CO<sub>2</sub>), 214.9 (s, FeCO). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 266.5s. - MS/ESI, pos. (m/z) = 509 (MH<sup>+</sup>, 100 %).

(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe-NNC(CO<sub>2</sub>Et)C(Ph)P (**11b**): Analog zur Herstellung von **11a** werden aus 0.50g (1.2mmol) **1** und 0.14g (1.2mmol) Diazoessigsäure-ethylester 0.33g (57 %) **11b** in Form gelber Kristalle erhalten.

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P (480.29); C 57.51 (gef. 57.52); H 5.33 (5.25); 5.82 (5.83) %.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (FeCO) 2021vs, 1968vs;  $\tilde{\nu}$  (CO)<sub>Ester</sub> 1714s cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.6 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 [s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 4.07 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.06–7.53 (m, 5H, Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.8 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 14.1 [s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 59.9 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 97.9 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 126.4–129.6 (Ph), 135.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=18.4 Hz, *i*-C-Ph), 152.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=8.0 Hz, P=C-C), 162.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub>=46.1 Hz, P=C-C), 163.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>=

3.5 Hz, CO<sub>2</sub>), 214.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>=4.6 Hz, FeCO). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 266.9s; MS/ESI pos. (m/z) = 481 (MH<sup>+</sup>, 100 %).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Die kristallographischen Daten zu der Struktur von **11a** sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenfrei unter der Nr. CCDC-175179 beim The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code + (1223) 336-033; e-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk) angefordert werden.

### Literatur

- [1] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, V. D. Romanenko, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 1784.
- [2] L. Weber, S. Kleinebeker, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics*, im Druck.
- [3] L. Weber, O. Kaminski, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1995**, *14*, 820.
- [4] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1995**, *14*, 581.
- [5] L. Weber, S. Kleinebeker, A. Rühlicke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1185.
- [6] L. Weber, H. Bastian, A. Müller, H. Bögge, *Organometallics* **1991**, *10*, 2.
- [7] H. Tautz, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 825.
- [8] T. Heidemann, Dissertation, Universität Bielefeld **1993**.
- [9] L. E. Schock, C. B. Brock, T. J. Marks, *Organometallics* **1987**, *6*, 232.
- [10] J. H. Weinmeier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2278.
- [11] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, M. Regitz, O. J. Scherer Hrg., Thieme Stuttgart, **1990**, S. 258 und hier zitierte Literatur.
- [12] E. P. O. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz, P. Binger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 329.
- [13] J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 411.
- [14] P-koordinierte 1,2,3-Diazaphospholkomplexe wurden mit [Cr(CO)<sub>5</sub>] [8], [15], W(CO)<sub>5</sub> [15], [Fe(CO)<sub>4</sub>] [15], Mn(MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>2</sub> [15], [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] [n=2,3] [16] und [cis-PtCl<sub>2</sub>(PtEt<sub>3</sub>)] [17] beschrieben. In einem [trans-PdCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)]-Komplex ist der Heterocyclus N-koordiniert, während die Reaktion von [PtBr<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit 2.5-Dimethyl-1,2,3-diazaphosphol ein 2:1 Gemisch des *cis*-P-Isomeren und des *trans*-N-Isomeren von [PtBr<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)] liefert [17]. In 1,2,3-Diazaphospholgold-Komplexen werden N- bzw. P-Koordination durch die Natur der Substituenten am Heterocyclus bestimmt [18].
- [15] J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 53.
- [16] J. G. Kraijkamp, G. van Koten, K. Vrieze, D. M. Grove, E. A. Klop, A. L. Spek, A. Schmidpeter, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 375.
- [17] J. G. Kraijkamp, D. M. Grove, G. van Koten, A. Schmidpeter, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2612.
- [18] K. A. Dash, H. Schmidbaur, A. Schmidpeter, *Inorg. Chem. Acta* **1980**, *41*, 167.