

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen

LVII *. Alkali(diphosphaallyl)ferrate, synthese und Reaktionen

R. Appel* und W. Schuhn

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

(Eingegangen den 9. Januar 1987)

Abstract

Reaction of the diphosphapropene I with $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, or treatment of its lithium salt with $\text{Fe}(\text{CO})_5$, affords 1,3-diphosphaallylferrates(–1). Their condensation with alkyl halides or chlorophosphanes yields either the η^2, η^1 - or η^1, η^1 -1,3-diphosphapropene-iron complexes. Protolysis with hydrogen chloride in ether leads via the hydrido-iron species to a stable 1,3-diphosphapropene-iron compound.

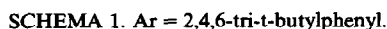
Zusammenfassung

Die Reaktion des Diphosphapropens I mit $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ führt ebenso wie die Umsetzung des Lithiumsalzes mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu 1,3-Diphosphaallylferraten(–1). Deren Kondensation mit Alkylhalogeniden oder Chlorphosphanen ergibt η^2, η^1 - bzw. η^1, η^1 -1,3-diphosphapropen-Eisenkomplexe. Die Protolyse mit etherischer Chlorwasserstofflösung verläuft über die Hydridoeisenspezies zur stabilen 1,3-Diphosphapropeneisenverbindung.

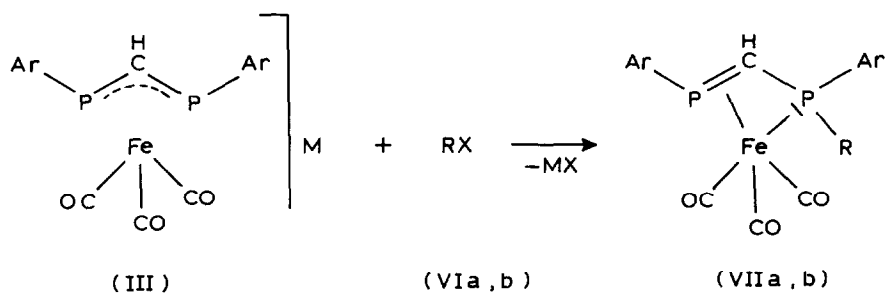
Wie wir bereits berichtet haben, gelingt die Darstellung phosphorsubstituierter Allylsysteme durch nucleophile Metallierung des Diphosphapropens I [1]. Wir haben unsere Untersuchungen jetzt auf die Reaktion von I mit Dinatriumtetracarbonylferrat II [2] ausgedehnt.

Bereits 1973 fand Collman, dass Chlorphosphane mit $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ zu anionischen Phosphidokomplexen reagieren, deren in situ Umsetzung mit weiterem Halogenid zu komplexierten Diphosphanen führte [3]. Die im Molverhältnis von 1/1 geführte Reaktion des chloresubstituierten Diphosphapropens I mit einer Suspension von $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ in THF bei Raumtemperatur liefert unter CO-Entwicklung eine

* Für LVI. Mitteilung siehe Lit. 8.



Ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren für die Reaktionsprodukte VIIa,b mit denen der nicht komplexierten Diphosphapropene VIIA,B [5] ergibt, dass das Signal für den Methylenphosphor extrem zu hohem Feld verschoben wird, während das des Phosphanphosphors eine geringe Tieffeldverschiebung zeigt (Tabelle 1) [5]. Das Signal des H-Atoms am zentralen Kohlenstoff der PCP-Einheit findet sich im ^1H -NMR-Spektrum ebenfalls bei weit höherem Feld, so dass bei VIIa,b eindeutig



	R	X
VI, VIIa	CH ₃	I
VI, VIIb	C ₃ H ₅	Br

SCHEMA 2

TABELLE 1

³¹P-NMR-DATEN VON VIIA,a; VIIB,b^a

	P=C	PArR	² J(PCP)
VIIA	+247.0	-18.9	157.5
VIIa	-58.3	-14.4	154.5
VIIB	+252.3	-11.4	163.5
VIIB	-53.4	-1.6	146.5

^a Gemessen in C₆D₆; Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz.

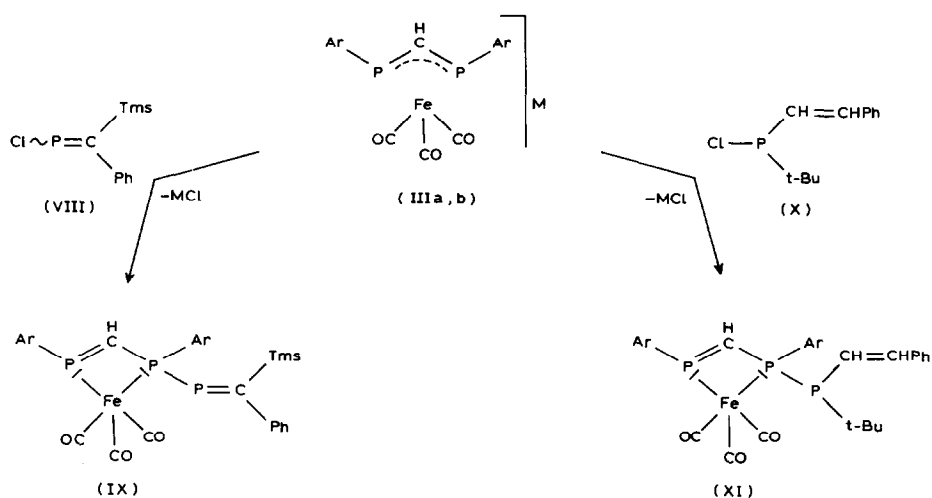
η^2, η^1 -Koordination des Diphosphapropens an das Zentralatom vorliegt. Weitere Belege für die Strukturen von VIIa,b liefern die im Schwingungsspektrum auftretenden drei CO-Banden, die Massenspektren mit Molpeak (VIIa) bzw. $M^+ - 2CO$ (VIIB), sowie korrekte Elementaranalysen.

Setzt man die Alkaliferrrate IIIa,b mit Chlorphosphanen um, so erhält man ebenfalls in glatter Reaktion Diphosphapropenkomplexe. Wir haben diese Reaktion zur Darstellung eines komplexierten 1,3,4-Triphosphapentadiens(1,4) (IX) sowie eines 1,3,4-Triphosphahexadiens(1,5) (XI) (Schema 3) [6,7] ausgenutzt.

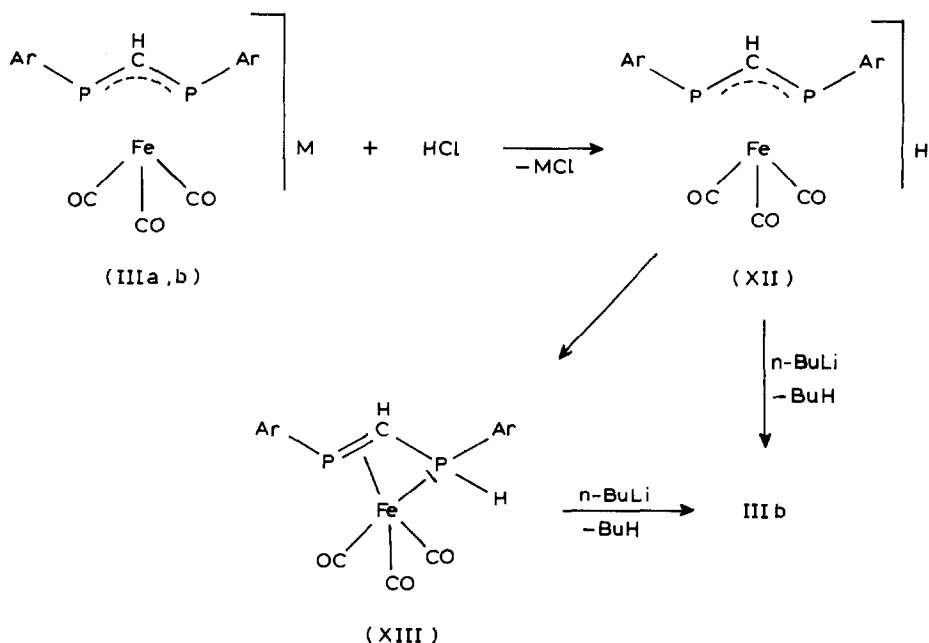
Beide Verbindungen zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum charakteristische AMX-Systeme mit den erwarteten hohen P-P-Kopplungskonstanten (IX 437, XI 308 Hz). Die Signale für die Methylenphosphoratom treten bei tiefem Feld auf, so dass hier die Koordination an das Übergangsmetallfragment offensichtlich durch die beiden P-Elektronenpaare erfolgt. Die Zusammensetzung beider Verbindungen wurde elementaranalytisch bestätigt.

Sowohl IX als auch XI neigen in gelöstem Zustand zur Umlagerung in andere Koordinationsformen, deren Strukturen bisher nicht aufgeklärt werden konnten.

Einen überraschenden Verlauf nahm die Umsetzung von IIIa,b mit etherischer Chlorwasserstofflösung bei 0°C (Schema 4). Hier entsteht zunächst eine Diphosphaalylverbindung XII, die sich jedoch in polaren Lösungsmitteln, unter Lichtein-



SCHEMA 3



SCHEMA 4

fluss oder bei chromatographischer Aufarbeitung rasch in den Diphosphapropenkomplex XIII umlagert.

Während dem Primärprodukt XII im ^{31}P -NMR-Spektrum ein verbreitertes Signal mit $\delta -43.9$ ppm zuzuordnen ist ($J(\text{PH})$ 210 Hz), zeigt der stabile Komplex XIII das erwartete AB-Spinsystem mit Verschiebungen von -30.6 ($J(\text{PH})$ 422 Hz) und -57.0 ppm. Das Massenspektrum von XII zeigt als Fragment das Diphosphaallylion ($m/z = 565$), während bei XIII das Ion mit der Masse 566 auftritt. Möglicherweise ergibt die Protonierung des ambidenten Nucleophils III (Fe bzw. P) zunächst eine Hydrido-Eisenspezies, die dann in den stabilen Komplex XIII umlagert.

Sowohl XII als auch XIII lassen sich durch Metallierung mit *n*-Butyllithium in das Lithiumferrat IIIb umwandeln.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten und entgasten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: ^{31}P -NMR: Varian FT 80A, 32.4 MHz. ^1H -NMR: Bruker WH 400, WH 90, Varian EM 390. IR: Perkin-Elmer Typ 457. MS: VG-Instruments, 12/250 GC-MS-Spektrometer. Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Remagen.

*Natrium(tricarbonyl)(η^3 -1,3-di(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-1,3-diphosphaallyl)ferrat (IIIa)*

Zu einer Suspension von 690 mg (2 mmol) II in 50 ml Tetrahydrofuran werden 1.20 g (2 mmol) I, in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst, getropft. Nach einer Reaktionszeit von 6 h wird filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der

gelbbraune Rückstand wird mehrmals mit Hexan ausgewaschen und bei 45 °C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.3 g (90%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6) – 61.3(s). ^1H -NMR (C_6D_6): 1.20 (s, 18H, *p*-t-Bu), 1.70 (s, 36H, *o*-t-Bu), 4.35 (br. 1H, CH), 7.40 (m, 4H, Ar-H). IR (THF): 2000, 1935, 1910 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{O}$).

*Lithium(tricarbonyl)(η^3 -1,3-di(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-1,3-diphosphaallyl)ferrat (IIIb)*

Zu einer Lösung von 1.14 g (2 mmol) Diphosphaallyllithium (IV) in 25 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 °C innerhalb von 10 min 390 mg (2 mmol) käufliches Eisenpentacarbonyl getropft, wobei die anfangs rote Lösung unter heftiger Gasentwicklung eine gelbbraune Farbe annimmt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird im Vakuum eingengt, mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.02 g (72%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(THF/ C_6D_6) – 56.8(s). ^1H -NMR (C_6D_6): 1.12 (s, 18H, *p*-t-Bu), 1.68 (s, 36H, *o*-t-Bu), 4.39 (t, 1H, CH, *J*(PCH) 4.5 Hz), 7.00 (m, 4H, Ar-H). IR (THF): 2000, 1945, 1905 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{O}$).

Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diphosphapropenkomplexe VIIa,b; IX; XI

2 mmol Alkaliferrat (IIIa: 1.46 g; IIIb: 1.42 g) werden bei Raumtemperatur in 50 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Dazu werden innerhalb von 10 min 2 mmol Halogenid (VIa,b: VIII, X) getropft. Man lässt 30 min nachrühren und engt dann im Vakuum bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 30 ml Pentan aufgenommen und abgefrittet. Die Komplexe VIIa,b; IX und XI werden säulenchromatographisch über Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I, neutral, Laufmittel: *n*-Hexan) gereinigt und anschliessend aus *n*-Hexan umkristallisiert.

*Tricarbonyl($\eta^2_{1,2}, \eta^1_3$ -1,3-di(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-3-methyl-1,3-diphosphapropen)eisen(0) (VIIa)*

Ausbeute 907 mg (63%). Fp. 173 °C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): AB-System: (A) – 14.4, (B) – 58.3, $^2\text{J}(\text{PCP})$ 154.5 Hz. ^1H -NMR(C_6D_6): 1.18 und 1.28 (s, 9H, *p*-t-Bu), 1.52 und 1.67 (s, 9H, *o*-t-Bu), 1.71 (br., 9H, *o*-t-Bu), 1.73 (überlagert, 3H, CH_3), 2.02 (br., 9H, *o*-t-Bu), 4.12 (pseudo-t, 1H, CH), 7.30 (br., 1H, Ar-H), 7.38 (pseudo-t, 2H, Ar-H), 7.43(dd, 1H, Ar-H). IR: (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2020, 1955, 1940 cm^{-1} . MS: (50 eV, 190 °C): 720 (M^+ , 2%), 692 ($M^+ - \text{CO}$, 2%), 664 ($M^+ - 2\text{CO}$, 23%), 636 ($M^+ - 3\text{CO}$, 100%). Analysen: Gef.: C, 68.42; H, 8.69; O, 6.55; P, 8.52; Fe, 7.82. $\text{C}_{41}\text{H}_{62}\text{O}_3\text{P}_2\text{Fe}$ (720.82) ber.: C, 68.31; H, 8.69; O, 6.66; P, 8.59; Fe, 7.75%.

*Tricarbonyl($\eta^2_{1,2}, \eta^1_3$ -1,3-di(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-3-propenyl-1,3-diphosphapropen)eisen(0) (VIIb)*

Ausbeute 820 mg (55%). Fp. 174 °C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): AB-System: (A) – 1.6, (B) – 53.4, $^2\text{J}(\text{PCP})$ 146.5 Hz. ^1H -NMR (C_6D_6): 1.20 und 1.30 (s, 9H, *p*-t-Bu), 1.55 und 1.70 (s, 18H, *o*-t-Bu), 2.00 (m, 2H, CH_2), 4.25 (m, 1H, PCHP), 5.25 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 6.10 (br., 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.40 und 7.50 (m, 2H, Ar-H). IR: (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2045, 1980, 1955 cm^{-1} . MS: (50 eV, 250 °C): 690 ($M^+ - 2\text{CO}$, 2%), 662 ($M^+ - 3\text{CO}$, 6%), 57 (*t*-Bu $^+$, 100%). Analysen: Gef.: C, 69.00; H, 8.72; O, 6.43; P, 8.22; Fe, 7.63. $\text{C}_{43}\text{H}_{64}\text{O}_3\text{P}_2\text{Fe}$ (746.86) ber.: C, 69.15; H, 8.65; O, 6.43; P, 8.29; Fe, 7.48%.

*Tricarbonyl(η^1_1, η^1_3 -1,3-di(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-5-phenyl-5-trimethylsilyl-1,3,4-triphosphapentadien(1,4)eisen(0) (IX)*

Ausbeute 1.00 g (56%). Fp. 188 °C (Zers.). ^{31}P -NMR (C_6D_6): AMX-System: (A) 16.1 (CH-P-P), (M) 242.0 (Ar-P=CH), (X) 331.3 (P-P=C(Tms)Ph), *J*(AM) 124.1,

$J(\text{AX})$ 437.6, $J(\text{MX})$ 41.9, $J(\text{P}_\text{A}\text{CH})$ 35, $J(\text{P}_\text{M}\text{CH})$ 18, $J(\text{P}_\text{X}\text{CH})$ 45 Hz. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 0.15 (s, 9H, CTms), 1.33 und 1.35 (s, 9H, *p*-t-Bu), 1.40 und 1.60 (s, 18H, *o*-t-Bu), 6.46 und 6.55 (m, 5H, Ph-H), 7.29 (ddd, 1H, CH, $J(\text{HCP})$ 19.5, 34.5 u. 45.9 Hz), 7.31 (d, 2H, Ar-H), 7.58 (d, 2H, Ar-H). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2040, 1970, 1940 cm^{-1} . MS: (50 eV, 280 °C): 810 ($M^+ - 3\text{CO}$, 2%), 755 ($M^+ - 3\text{CO}, \text{Fe}$, 10%), 57 ($t\text{-Bu}^+$, 100%). Analysen: Gef.: C, 66.85; H, 8.19; P, 10.30; Fe, 6.41. $\text{C}_{50}\text{H}_{73}\text{O}_3\text{SiP}_3\text{Fe}$ (899.1) ber.: C, 66.79; H, 8.20; P, 10.33; Fe, 6.21%.

Tricarbonyl(η^1_1, η^1_3 -1,3-di(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl))-4-*t*-butyl-6-phenyl-1,3,4-triphosphahexadien(1,5)eisen(0) (XI)

Ausbeute 1.31 g (73%). Fp. 131 °C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): AMX-System: (A) -11.8 (CH-*P*-*P*), (M) 112.2 (*t*-Bu-*P*), (X) 251.6 (Ar-*P*=CH), $J(\text{AM})$ 308.0, $J(\text{AX})$ 108.0, $J(\text{MX})$ 46.0 Hz. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 1.02 (d, 9H, *P*-t-Bu, $J(\text{HCCP})$ 15 Hz), 1.22 (s, 9H, *p*-t-Bu), 1.35 (s, 18H, *o*-t-Bu), 1.58 (s, 9H, *p*-t-Bu), 1.67 und 1.77 (s, 9H, *o*-t-Bu), 5.92 (d,t, 1H, =CH), 6.13 (d,t, 1H, =CH), 5.8–6.4 (n. zugeordnet, 9H, 5Ph-H und 4 Ar-H), 6.3 (ddd, 1H, PCHP). IR: (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2000, 1940, 1915 cm^{-1} . MS: (50 eV, 300 °C): 866 ($M^+ - \text{CO}$, 0.2%), 837 ($M^+ - 2\text{CO}$, 1%), 810 ($M^+ - 3\text{CO}$, 6%), 57 ($t\text{-Bu}^+$, 100%). Analysen: Gef.: C, 69.73; H, 8.73; O, 5.12; P, 10.10; Fe, 6.32. $\text{C}_{52}\text{H}_{75}\text{O}_3\text{P}_3\text{Fe}$ (897.0) ber.: C, 69.62; H, 8.44; O, 5.35; P, 10.36; Fe, 6.27%.

Hydrido(tricarbonyl)(η^3 -1,3-di(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-1,3-diphosphaalyl)eisen (XII) und *Tricarbonyl*($\eta^1_1, \eta^1_2, \eta^1_3$ -1,3-di(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl))-1,3-diphosphapropen)eisen(0) (XIII)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 2 mmol Alkaliferrat (IIIa: 1.46 g; IIIb: 1.42 g) in 50 ml Tetrahydrofuran werden 2 ml einer etherischen Chlorwasserstofflösung innerhalb von 5 min getropft. Nach weiteren fünf Minuten wird im Vakuum eingeeengt, der Rückstand mit 20 ml Pentan aufgenommen und abgefrittet. Aus dem Filtrat kann der Komplex XII durch Ausfällen bei -78 °C als hellgelbes Pulver gewonnen werden. Erfolgt die Reinigung durch Kristallisation in polaren Lösungsmitteln (Ether, THF), oder säulenchromatographisch, so wird abschliesslich XIII isoliert.

XII: $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): -43.9 (d, $J(\text{PH})$ 210 Hz). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.23 (s, 18H, *p*-t-Bu), 1.71 (s, 36H, *o*-t-Bu), 4.80 (d, 1H, $J(\text{HP})$ 207 Hz), 5.90 (br, 1H, CH), 7.5 (m, 4H, Ar-H). IR: (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2020, 1960, 1945 cm^{-1} . MS: (50 eV, 200 °C): 622 ($M^+ - 3\text{CO}$, 0.8%), 565 ($M^+ - \text{HFe}(\text{CO})_3$, 1%), 28 (CO^+).

XIII: Ausbeute 903 mg (64%). Fp. 148 °C (Zersetzung). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): AB-System: (A) -30.6, (B) -57.0, $^2J(\text{PCP})$ 243.5, $J(\text{P}_\text{A}\text{H})$ 422 Hz. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.18 und 1.22 (s, 9H, *p*-t-Bu), 1.58 (s, 18H, *o*-t-Bu), 1.60 (br., 9H, *o*-t-Bu), 1.95 (br., 9H, *o*-t-Bu), 3.30 (d, 1H, *P*-H, $J(\text{HP})$ 420 Hz), 3.64 (br., 1H, CH), 7.40 (br., 4H, Ar-H). IR: (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2050, 1970, 1955 cm^{-1} . MS: (50 eV, 220 °C): 650 ($M^+ - 2\text{CO}$, 0.5%), 622 ($M^+ - 3\text{CO}$, 3%), 566 ($M^+ - 3\text{CO}, \text{Fe}$, 10%), 28 (CO^+). Analysen: Gef.: C, 67.95; H, 8.53; O, 6.64; P, 8.81; Fe, 8.07. $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_3\text{P}_2\text{Fe}$ (706.75) ber.: C, 67.37; H, 8.57; O, 6.79; P, 8.76; Fe, 7.90%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 (a) R. Appel, W. Schuhn und F. Knoch, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 421; (b) R. Appel, W. Schuhn und F. Knoch, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 345.
- 2 J.P. Collman, R.G. Finke, J.N. Cawse und J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2515.
- 3 (a) J.P. Collman, R.G. Komoto und W.O. Siegl, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2389; (b) J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1975) 342.
- 4 (a) H.H. Karsch, Vortrag B39, X. Int. Conf. Phosph. Chem., Bonn (1986); (b) R. Appel und W. Schuhn, unveröffentlicht.
- 5 (a) Diphosphapropen VIIa, vgl. Lit. 4a; (b) Diphosphapropen VIIb, B. Laubach, Dissertation, Bonn, 1983.
- 6 R. Appel und A. Westerhaus, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 578.
- 7 R. Appel, V. Winkhaus und F. Knoch, Phosphaalkene durch Cope-Umlagerung, *Chem. Ber.*, eingereicht.
- 8 R. Appel, V. Winkhaus und F. Knoch, Valenzisomerisierung eines 3,4-Diphosphahexadiins-1,5 zum 3,4-Di(phosphamethylen)cyclobuten, *Chem. Ber.*, im Druck.