

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, XXVI [1]

Zum Einfluß des Ringliganden auf Bildungstendenz und Stabilität von Diphosphenyleisenkomplexen des Typs



Röntgenstrukturanalyse von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_2\text{Fe-P}(\text{SiMe}_3)_2$

Transition Metal Substituted Diphosphenes, XXVI [1]

Investigations on the Influence of the Ring Ligand upon Formation and Stability of Diphosphenyl Complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*$ (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂). X-Ray Analysis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_2\text{Fe-P}(\text{SiMe}_3)_2$

Lothar Weber*, Iris Schumann, Hans-Georg Stammler und Beate Neumann

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-W-4800 Bielefeld 1

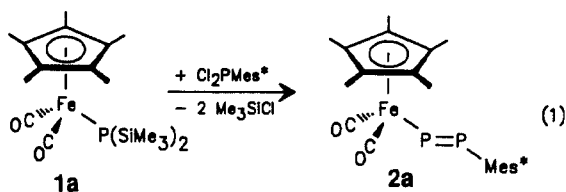
Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **47b**, 1134–1140 (1992); eingegangen am 20. Januar 1992

Disilylphosphido Iron Complexes, Diphosphenyl Iron Complexes, X-Ray Analysis

The disilylphosphido iron complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1b–d**) result from the reaction of the corresponding bromo compounds $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{FeBr}$ with $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$. The complexes **2b–d** are cleanly converted into the diphosphenyl complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*$ (**2b–d**) by treatment with equimolar amounts of Mes^*PCl_2 . The products **1b–d** and **2b–d** have been characterized by elemental analysis as well as spectroscopic data (IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR, MS). The molecular structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_2\text{Fe-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1b**) has been established by single-crystal X-ray analysis.

Wir berichteten kürzlich über die Synthese und Strukturbestimmung des ersten Diphosphenyleisen-Komplexes (**2a**) (Gl. (1)) [2].



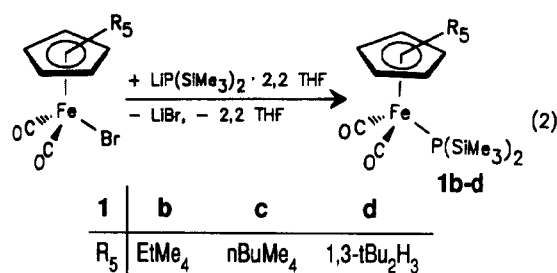
Im folgenden haben wir uns für die Leistungsfähigkeit und die Grenzen des in Gl. (1) verkörperten Synthesepinzips interessiert. Durch Variation des Metalles sind in analoger Weise Diphosphenylkomplexe des Rutheniums [2], Osmiums [2], Mangans [3] und Rheniums [4] herzustellen. Beim Wechsel vom Supermesitylsubstituenten am Phos-

phor zu der wesentlich kleineren Mesitylgruppe wurden statt der erwarteten Diphosphenylkomplexe metallfunktionalisierte Cyclotri- und Cyclotetraphosphane erhalten [5]. Demgegenüber erlauben der Nonfluormesityl-Rest wie auch die 2,6-Bis(trifluormethyl)phenylgruppe die Synthese zu **2a** analogen Diphosphenyleisen-Komplexen [6].

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun der Einfluß des η^5 -gebundenen Ringliganden am Eisen auf Bildungstendenz und Stabilität von Diphosphenylkomplexen näher untersucht werden. Vorversuche zur Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*$ (**2e**) aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1e**) und Mes^*PCl_2 scheiterten. Die Verbindung **2e** konnte jedoch von Opiela im Reaktionsgemisch von $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{P=P-Mes}^*$ und $\text{NaFe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie ($\delta = 563\text{ d, } 671\text{ d, } ^1J_{\text{PP}} = 600\text{ Hz}$) nachgewiesen werden. Aufgrund der ausgeprägten Thermolabilität von **2e** schlugen alle Versuche, die Verbindung zu isolieren, fehl [7].

Die als Ausgangsprodukte benötigten Disilylphosphidokomplexe **1b–d** sind problemlos durch die Umsetzung der entsprechenden Bromokomplexe mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid [8] zugänglich (Gl.(2)).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Lothar Weber.



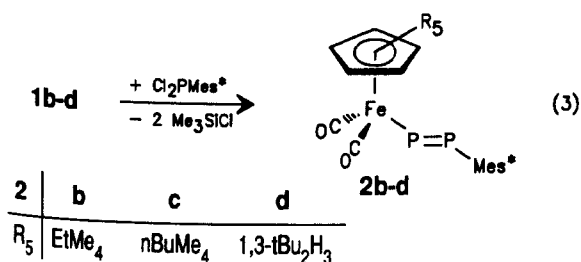
1b und **1d** sind rote kristalline Feststoffe, während **1c** als Öl anfällt. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen lösen sich gut in Kohlenwasserstoffen (*n*-Pentan, Methylcyclohexan, Benzol) und Ethern (Et₂O, THF).

Die ³¹P{¹H} NMR-Spektren von **1** sind durch Singulets bei $\delta = -219,1$ (**1b**) und $\delta = -218,6$ (**1c**) gekennzeichnet und gut mit denen von **1a** bei $\delta = -216,8$ vergleichbar [9]. Demgegenüber wird das Singulett für **1d** bei deutlich höherem Feld beobachtet ($\delta = -266,4$). Für (η^5 -C₅H₅)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ wird ein Signal bei $\delta = 265$ registriert [10].

In den ¹³C{¹H} NMR-Spektren von **1** beobachtet man für die Carbonylliganden Signale bei $\delta = 218,5$ (**b,c**) bzw. $218,1$ (**d**).

Die gegenüber den Komplexen mit peralkylierten Ringliganden (**1b,c**) verringerte Donorkapazität der 1,3-*t*Bu₂C₅H₃-Gruppe spiegelt sich in kürzerwelligen Absorptionen der CO-Liganden im IR-Spektrum von **1d** wider (ν CO = 1995, 1944 gegenüber 1986, 1936 sowie 1988, 1935 cm⁻¹ in **1b** bzw. **1c**).

Die Komplexe **1b-d** reagieren mit einem Äquivalent 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂PCl₂ in THF im Temperaturbereich von -20 bis 0 °C glatt zu den Diphosphenylkomplexen **2b-d** (Gl. (3)).



Der Verlauf der Umsetzung wird ³¹P NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Verbindungen **2b-d** werden aus dem öligen Reaktionsrückstand mit

n-Pentan gefällt und aus einem *n*-Pentan/Ether-Gemisch (**2b,d**) bzw. aus *n*-Pentan (**2c**) kristallisiert. Die diamagnetischen orangeroten Komplexe sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sie lösen sich gut in Aromaten, Ether und THF, während sie in gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Ausnahme von **2c** nur schwer löslich sind. Im Vergleich zu **2a** hat die Einführung lipophiler Gruppen in den Ringliganden zu einer Verbesserung der Löslichkeit geführt. Dies war beabsichtigt und erweist sich für weitere Reaktionen von **2** als nützlich [11].

Der Vergleich von **2d** mit dem sehr thermolabilen (η^5 -C₅H₅)(CO)₂Fe-P=P-Mes* (**2e**) verdeutlicht, daß der Einbau zweier *t*-Butylgruppen in den Ring ausreicht, um zu isolierbaren Diphosphenyl-eisen-Komplexen zu gelangen. Die ³¹P NMR-Spektren von **2b,c** reihen sich in das Bild von **2a** ein. Man beobachtet zwei Dubletts bei $\delta = 553,4$ und $719,7$ (**3b**) bzw. $553,7$ und $719,6$ (**2c**) mit einer für unsymmetrische Diphosphene typischen ¹J_{pp}-Kopplungskonstanten von 596 bzw. 597 Hz. Die Separation der beiden Dubletts ist in **2d** weniger stark ausgeprägt ($\delta = 559,1$ und $678,1$, ¹J_{pp} = 598 Hz) und ist mit der Situation in **2e** vergleichbar ($\delta = 563$ und 671 , ¹J_{pp} = 600 Hz).

Die ¹³C-NMR-Resonanzen von **2b-d** werden bei $\delta = 216,5$ bis $216,8$ beobachtet. Die Hochfeldverschiebung von *ca.* 2 ppm gegenüber den Edukten **1b-d** dokumentiert die abgeschwächte Donorkapazität des Diphosphenylliganden. Ein Einfluß des Substitutionsmusters am Cyclopentadienylring auf die ¹³C(CO)-Signale ist nicht erkennbar.

Die IR-Spektren von **2** sind im Bereich der ν (CO)-Valenzschwingungen durch zwei intensive scharfe Banden gekennzeichnet (**2b**: 1998, 1955; **3c**: 1998, 1954; **3d**: 2005, 1962 cm⁻¹).

Man erkennt zum einen auch hier, daß das σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis der Diphosphenylliganden gegenüber dem (C₅R₅)(CO)₂Fe-Fragment weniger stark ausgeprägt ist als jenes des P(SiMe₃)₂-Restes. Zum anderen fällt auf, daß das bessere σ -Donor/ π -Akzeptorverhalten der peralkylierten Ringe gegenüber dem 1,3-*t*Bu₂C₅H₂-Liganden Anlaß zu ν (CO)-Absorptionen bei längeren Wellen in **2a-c** gibt.

Die Analogie der spektroskopischen Daten von **2b-d** zu denen von **2a** legt vergleichbare Strukturen, besonders aber die E-Konfiguration an der P=P-Bindung, nahe.

Röntgenstrukturanalyse von 2b

Zur vollständigen Charakterisierung der Disilylphosphido-eisen-Komplexe und zur Bestimmung der Koordinationsgeometrie des $P(SiMe_3)_2$ -Liganden wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **2b** durchgeführt. Hierzu wurde ein Kristall aus *n*-Pentan bei $-30^\circ C$ gezüchtet (Abb. 1, Tab. I–II). **2b** zeigt das Bild eines Komplexes mit einer „piano-stool“-Konfiguration und einer Spiegelebene durch die Atome C(6), C(3), Fe und P(1). Zwei Beine des „Klavierstuhls“ werden von zwei terminalen, nahezu linearen CO-Liganden $[Fe-C(8)-O(1) = 175,0(3)^{\circ}]$ repräsentiert.

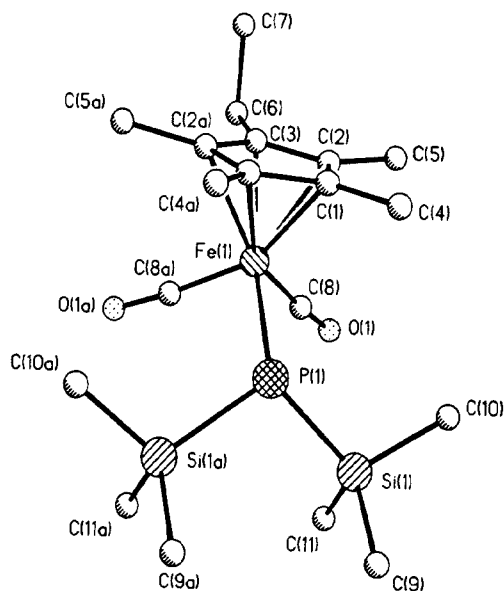


Abb. 1. Molekülstruktur von **1b** im Kristall.

Der interessante Teil des Moleküls ist der Bis(trimethylsilyl)phosphido-Ligand, in welchem das Phosphoratom trigonal-pyramidal konfiguriert ist (Winkelsumme $329,2^\circ$). Das freie Elektronenpaar am Phosphoratom weist dabei auf den Ringliganden. Der Eisen-Phosphor-Abstand $[2,359(2)\text{Å}]$ fällt in den oberen Bereich einer Fe-P-Einfachbindung in niedervalenten Carbonyleisen-Verbindungen ($2,12\text{--}2,39\text{Å}$) [12]. Hier bietet sich der Vergleich mit $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe-PPh_2$ an, wo ein trigonal-pyramidal konfiguriertes P-Atom (Winkelsumme $318,8^\circ$) mit dem Metall eine Bindung von $2,319(1)\text{Å}$ ausbildet [9]. Für den Si-P-Abstand werden $2,233(2)\text{Å}$ gemessen, die gut mit der entsprechenden Bindungslänge in $[Me_3PNiP(SiMe_3)_2]$ $[2,226(1)\text{Å}]$ mit μ_2 -verbrück-

Tab. I. Atomkoordination ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungskoeffizienten ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	1855(1)	0	2494(1)	22(1)
Si(1)	3790(1)	1127(1)	1958(1)	37(1)
P(1)	3324(1)	0	2948(1)	24(1)
O(1)	1538(2)	1359(2)	337(3)	63(1)
C(1)	1968(2)	455(2)	4651(3)	30(1)
C(2)	1205(2)	736(3)	3664(3)	34(1)
C(3)	731(3)	0	3047(5)	33(2)
C(4)	2633(2)	1014(3)	5626(4)	54(2)
C(5)	908(3)	1654(3)	3411(5)	59(2)
C(6)	-140(3)	0	2025(5)	48(2)
C(7)	-804(3)	0	2847(6)	72(3)
C(8)	1700(2)	813(3)	1196(4)	35(1)
C(9)	4958(3)	1126(3)	2628(6)	92(3)
C(10)	3433(3)	2129(2)	2666(4)	48(2)
C(11)	3490(3)	1192(3)	-78(4)	78(2)

* Äquivalente isotrope U definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Fe(1)–P(1)	2,359(2)	Fe(1)–C(1)	2,139(3)
Fe(1)–C(2)	2,104(4)	Fe(1)–C(3)	2,087(6)
Fe(1)–C(8)	1,739(4)	Si(1)–P(1)	2,233(2)
Si(1)–C(9)	1,865(4)	Si(1)–C(10)	1,862(4)
Si(1)–C(11)	1,871(4)	O(1)–C(8)	1,158(5)
C(1)–C(2)	1,417(4)	C(1)–C(1A)	1,413(7)
C(2)–C(3)	1,418(4)		
P(1)–Fe(1)–C(8)	93,7(1)	P(1)–Si(1)–C(9)	108,0(2)
P(1)–Si(1)–C(10)	108,3(1)	C(9)–Si(1)–C(10)	106,6(2)
P(1)–Si(1)–C(11)	117,6(2)	C(9)–Si(1)–C(11)	107,4(2)
C(10)–Si(1)–C(11)	108,4(2)	Fe(1)–P(1)–Si(1)	113,0(1)
Fe(1)–P(1)–Si(1A)	113,0(1)	Si(1)–P(1)–Si(1A)	103,2(1)
Fe(1)–C(8)–O(1)	175,0(3)		

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) von **1b**.

kendem Bis(trimethylsilyl)phosphidoliganden vergleichbar ist [13]. Si-P-Bindungsabstände liegen meistens zwischen 2,25 und 2,29 Å [14], können aber durch den Einbau in kleine Ringe wie etwa (*t*BuP)₂SiPh₂ auf 2,225 Å [15] oder wie in der Spiroverbindung (*t*BuP)₂Si(*Pr*Bu)₂ auf 2,209(9) bzw. 2,215(5) Å verkürzt werden [16].

Die Ethylgruppe am Ringliganden ist vom Metall abgewinkelt und zeigt keinerlei Wechselwirkung mit dem Rest des Moleküls.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Spektrenaufnahmen wurden unter N₂-Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei, frisch destilliert und N₂-gesättigt. Die Verbindungen (η^5 -C₅EtMe₄)Fe(CO)₂Br [17], [(η^5 -1,3-*t*Bu₂C₅H₃)Fe(CO)₂]₂ [18], C₅*n*BuMe₄H [19], LiP(SiMe₃)₂·2,2 THF [8] und Mes*PCl₂ [20] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Der Komplex (η^5 -1,3-*t*Bu₂C₅H₃)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ wurde gleichzeitig und unabhängig von uns im Arbeitskreis von M. Scheer (Univ. Halle) hergestellt [21]. Sämtliche NMR-Spektren wurden bei 300 K mit Bruker-Geräten (AM 400, AM 300 und AC 100) [Standards: intern Me₄Si (¹H-, ¹³C-NMR), ext. 85% H₃PO₄ (³¹P-NMR)] registriert. IR: modifiziertes Gitterspektrometer PE 580 der Fa. Perkin Elmer, Massenspektren: Finnigan MAT 311 A (El. 70 eV).

[(η^5 -C₅*n*BuMe₄)(CO)₂Fe]₂

Zu einer Lösung von 31,86 g (180 mmol) *n*BuMe₄HC₅ in 250 ml *n*-Dekan gibt man 50 ml (370 mmol) Fe(CO)₅ und erhitzt 8 h unter Rückfluß. Anschließend wird der erhaltene Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Petrolether (Siedebereich 40–60 °C) gewaschen und hierauf mit CH₂Cl₂ kontinuierlich extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. von Lösungsmittel und flüchtigen Bestandteilen befreit, wobei 20,82 g [(η^5 -C₅*n*BuMe₄)(CO)₂Fe]₂ (40%) als rotbraunes Pulver erhalten wird. IR (KBr): 2948 m, 2916 m, 2871 m, 1927 sst [ν (CO)], 1741 sst [ν (CO)], 1476 Sch, 1448 Sch, 1371 m, 635 s, 603 s, 565 s, 543 s cm⁻¹. IR (CH₂Cl₂): ν = 1919 s [ν (CO)], 1745 s [ν (CO)] cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,88 (s, br, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,31 (s, br, 8H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,59 [s, br, 12H, C₅(CH₃)], 1,69 [s, br, 12H, C₅(CH₃)], 2,15 (s, br, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 9,6 (s, 3,4-CH₃, Ring), 9,7 (s, 2,5-CH₃, Ring), 14,0

(s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 23,2 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 24,8 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 32,1 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 96,5 (s, C3, C4-Ring), 98,6 (s, C2, C5-Ring), 100,3 (s, C1-Ring), 214,8 (s, FeCO). MS (EI): *m/z* = 578 (40%, M⁺), 550 (25%, M⁺-CO), 522 (100%, M⁺-2CO), 494 (7%, M⁺-3CO), 289 (33%, M⁺/2), 261 (97%, M⁺/2-CO).

Analyse: C₃₀H₄₂Fe₂O₄ (578,36)

Ber. C 62,30 H 7,31 Fe 19,31,

Gef. C 62,65 H 7,62 Fe 20,69.

(η^5 -C₅*n*BuMe₄)Fe(CO)₂Br

Eine Lösung von 20,0 g (34,0 mmol) [(η^5 -C₅*n*BuMe₄)(CO)₂Fe]₂ in 400 ml CH₂Cl₂ wird bei -30 °C langsam mit einer Lösung von 5,5 g (34,0 mmol) Brom in 160 ml CH₂Cl₂ versetzt. Man läßt bei R.T. 3 h Rühren und zieht danach alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 250 ml Petrolether extrahiert. Anschließend wird die Lösung bis zur Trockene eingengt. Man erhält 20,0 g (79%)

(η^5 -C₅*n*BuMe₄)Fe(CO)₂Br als tiefrotes Pulver. IR (KBr): 2948 m, 2916 m, 2871 m, 1927 sst [ν (CO)], 1741 sst [ν (CO)], 1476 Sch, 1448 Sch, 1371 m, 635 s, 603 s, 565 s, 543 s cm⁻¹. IR (CH₂Cl₂): 2023 sst [ν (CO)], 1973 sst [ν (CO)] cm⁻¹. ¹H-NMR (d₆-Aceton): δ = 0,93 (s, br, 3H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,42 (s, br, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,88 [s, br, 12H, C₅(CH₃)], 2,28 (s, br, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (d₆-Aceton): δ = 9,8 (s, 3,4-CH₃, Ring), 9,9 (s, 2,5-CH₃, Ring), 14,2 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 23,2 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 25,1 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 32,6 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 96,8 (s, C3, C4-Ring), 98,5 (s, C2, C5-Ring), 99,7 (s, C1-Ring), 215,8 (s, FeCO). MS (EI): *m/z* = 369 (9%, M⁺), 341 (8%, M⁺-CO), 313 (91%, M⁺-2CO).

Analyse: C₁₅H₂₁BrFeO₂ (369,08)

Ber. C 48,81 H 5,73 Fe 15,13 Br 21,65,

Gef. C 48,78 H 6,18 Fe 15,70 Br 21,90.

(η^5 -1,3-*t*Bu₂C₅H₃)Fe(CO)₂Br

Die Darstellung erfolgt analog zur vorstehenden Vorschrift. Aus 20,0 g (34,0 mmol) [(η^5 -1,3-*t*Bu₂C₅H₃)Fe(CO)₂]₂ und 5,5 g (34,0 mmol) Brom werden 18,8 g (75%) (η^5 -1,3-*t*Bu₂C₅H₃)Fe(CO)₂Br gewonnen. IR (KBr): 2964 s, 2906 s, 2870 m, 2019 sst [ν (CO)], 1488 m, 1365 m, 1254 m, 1167 w, 601 m, 570 m, 541 m, cm⁻¹. IR (CH₂Cl₂): 2034 sst [ν (CO)], 1989 sst [ν (CO)] cm⁻¹. ¹H-NMR (d₆-Aceton): δ = 1,31 (s, br, 18H, *t*Bu), 5,08 (s, br, 2H, H4, H5-Ring), 5,37 (s, br, 1H, H2-Ring).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton): $\delta = 31,4$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31,6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 83,5 (s, C4, C5-Ring), 87,0 (s, C2-Ring), 112,9 (s, C1, C3-Ring), 215,8 (s, FeCO). MS (EI): $m/z = 369$ (7%, M^+), 341 (9%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 313 (57%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 297 (100%, $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{CH}_3$).

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrFeO}_2$ (369,08)

Ber. C 48,81 H 5,73,

Gef. C 47,97 H 5,93.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{EtMe}_4)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1b**)

Zu einer Lösung von 5,0 g (14,6 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{EtMe}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in 100 ml Cyclopentan werden bei -30°C 5,02 g (14,6 mmol) festes $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2,2\text{THF}$ hinzugegeben und unter Erwärmen auf R.T. gerührt. Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zeigt, daß nach 3 h Rühren bei R.T. alles Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid verbraucht ist. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der rote, feste Rückstand wird in 40 ml *n*-Pentan aufgenommen, über Na_2SO_4 filtriert und der Filterkuchen zweimal mit *n*-Pentan gewaschen. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und dann 12 h auf -30°C abgekühlt. Die überstehende Lösung wird dekantiert und man erhält 4,5 g (70%) tiefrotes kristallines **1b**. IR (Hexan): 1986 s [ν CO], 1939 s [ν CO], 1254 m, 1235 s [δ Si(CH₃)₃], 848 s [ρ Si(CH₃)₃], 678 m, 622 m, 581 s, 513 cm^{-1} . UV/VIS (Hexan): $\lambda = 250$ (9000), 354 (3000), 488 (1200) nm. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0,52$ (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0,72 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,45 (s, 6H, 3,4-CH₃, Ring), 1,50 (s, 6H, 2,5-CH₃, Ring), 2,01 (q, 2H, CH₂CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 5,2$ [s, Si(CH₃)₃], 5,3 [s, Si(CH₃)₃], 9,3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8,3$ Hz, 3,4-CH₃, Ring), 9,4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10,6$ Hz, 2,5-CH₃, Ring), 14,3 (s, CH₂CH₃), 18,5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, CH₂CH₃), 95,8 (s, C3, C4-Ring), 97,3 (s, C2, C5-Ring), 100,5 (s, C1-Ring), 218,5 (s, FeCO). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 6,84$ (d, $^1J_{\text{PSi}} = 46,7$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -219,1$ (s); (Cyclopentan): $\delta = -217,5$ (s).

Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{FeO}_2\text{PSi}_2$ (436,48)

Ber. C 52,28 H 8,08 Fe 12,79,

Gef. C 52,15 H 8,05 Fe 12,69.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{nBuMe}_4)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1c**)

Zu einer Lösung aus 5,29 g (14,3 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{nBuMe}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in 100 ml Cyclopentan werden bei -30°C auf einmal 4,92 g (14,3 mmol) festes $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2,2\text{THF}$ hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h gerührt bis das Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid völlig verbraucht ist

(^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle). Die erhaltene Lösung wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in 40 ml *n*-Pentan aufgenommen. Es werden die ungelösten Bestandteile über Na_2SO_4 abfiltriert und hierauf das *n*-Pentan vollständig abgezogen. Man erhält 5,5 g eines leicht mit $\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ verunreinigten öligen Produktes **1c** (ca. 75% Ausbeute). IR (Hexan): 1988 s [ν CO], 1935 s [ν CO], 1254 s [δ Si(CH₃)₃], 836 s [ρ Si(CH₃)₃], 683 m, 656 m, 632 Sch., 624 m, 595 m, 581 m, 568 m, 458 cm^{-1} . UV/VIS (Hexan): $\lambda = 247$ (4000), 286 (1200), 346 (500), 485 (200) nm. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0,51$ [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0,86 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6,95$ Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,24 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,48 (s, 6H, 3,4-Me, Ring), 1,56 (s, 6H, 2,5-Me, Ring), 2,11 (s, br, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 5,3$ [s, Si(CH₃)₃], 9,5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10,1$ Hz, 3,4-Me, Ring), 9,6 (s, $^3J_{\text{PC}} = 7,9$ Hz, 2,5-Me, Ring), 14,2 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 22,9 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 25,1 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 32,5 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 96,0 (s, C3, C4-Ring), 97,4 (s, C2, C5-Ring), 99,5 (s, C1-Ring), 218,5 (s, FeCO). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): 6,84 (d, $^1J_{\text{PSi}} = 46,4$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -218,6$ (s); (Cyclopentan): $\delta = -217,7$ (s) ppm.

Da die Substanz schon bei der Aufarbeitung teilweise zu $\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ zerfiel und nicht kristallin zu erhalten war, konnten keine verlässlichen Elementaranalysen erhalten werden.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1d**)

Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung aus 5,06 g (13,7 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in 100 ml Cyclopentan werden 4,70 g (13,7 mmol) festes $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2,2\text{THF}$ gegeben. Der Reaktionsverlauf wird über die ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach ca. 2 h ist alles Lithiumphosphid verbraucht.

Die Lösung wird sodann zur Trockene eingeeengt, der feste Rückstand in 40 ml *n*-Pentan aufgenommen, über Na_2SO_4 filtriert und bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Nach zweitägiger Lagerung bei -30°C konnten 4,50 g tiefrotes kristallines **1d** erhalten werden. IR (Hexan): 1995 s [ν CO], 1944 s [ν CO], 1254 m [δ Si(CH₃)₃], 594 m, 568 m, 538 cm^{-1} . UV/VIS (Hexan): $\lambda = 248$ (8000), 286 (4500), 352 (3800) nm. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0,49$ [d, 18H, $^3J_{\text{PH}} = 3,54$ Hz, Si(CH₃)₃], 1,37 [s, 18H, C(CH₃)₃], 4,55 (s, 3H, CH-Ring). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 4,7$ [d, $^2J_{\text{PC}} = 11,4$ Hz, Si(CH₃)₃], 31,1 [s, C(CH₃)₃], 31,5 [s, C(CH₃)₃], 81,1 (s, C4, C5-Ring), 86,3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,7$

Hz, C2-Ring), 112,8 (s, C1, C3-Ring), 218,1 (s, FeCO). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 7,63$ (d, $^1J_{\text{PSi}} = 53$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $-266,4$ (s); (Cyclopentan): $-266,2$ (s).

Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{FeO}_2\text{PSi}_2$ (466,53)

Ber. C 54,07 H 8,42 Fe 11,97,

Gef. C 54,12 H 8,49 Fe 11,84.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{EtMe}_4)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{PC}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-2,4,6}$ (**2b**)

Zu einer Lösung aus 1,54 g (3,51 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{EtMe}_4)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1b**) in 15 ml THF werden bei -78°C 1,21 g (3,51 mmol) festes 2,4,6- $\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ zugegeben. Aus der Lösung wird eine ^{31}P -NMR-Probentonne und im Tieftemperatur-NMR-Versuch die Temperatur bestimmt, bei der das gewünschte Diphosphen **2b** entsteht (-10 bis 0°C).

Die Reaktionslösung wird daraufhin auf -10°C erwärmt und 2 h bei -10 bis 0°C gerührt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich von tiefrot nach rotbraun. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wird in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und der Filterrückstand zweimal mit *n*-Pentan (2×5 ml) gewaschen. Durch Kristallisation aus Diethylether bei -30°C werden 1,00 g (50%) **2b** als orangebraune, quaderförmige Kristalle erhalten. IR (KBr): 2961 s, 2907 Sch., 2867 m, 2016 sst [v CO], 1987 sst [v CO], 1969 sst [v CO], 1943 sst [v CO], 1589 w, 1473 m, 1456 m, 1378 m, 1358 m, 1233 w, 1205 w, 1177 w, 1121 w, 1079 w, 1026 m, 580 s, 507 m cm^{-1} . IR (Pentan): 1998 s [v CO], 1955 s [v CO] cm^{-1} . ^1H -NMR ($\text{d}_8\text{-THF}$): $\delta = 0,97$ (br, s, 3H, CH_2CH_3), 1,23 [br, s, 9H, *p*-tBu], 1,38 [br, s, 18H, *o*-tBu], 1,67 (s, 6H, 3,4-Me, Ring), 1,72 (s, 6H, 2,5-Me, Ring), 2,14 (br, s, 2H, CH_2CH_3), 7,32 (s, 2H, *m*-Arylh). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{d}_8\text{-THF}$): $\delta = 9,8$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,1$ Hz, 3,4-Me, Ring), 10,6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,5$ Hz, 2,5-Me, Ring), 15,1 (s, CH_2CH_3), 18,7 (s, CH_2CH_3), 31,7 [s, *p*-C(CH_3)₃], 34,6 [*o*-C(CH_3)₃], 35,0 [s, *p*-C(CH_3)₃], 38,9 [s, *o*-C(CH_3)₃], 97,9 (s, C3, C4-Ring), 98,5 (s, C2, C5-Ring), 102,7 (s, C1-Ring), 119,7 (s, *p*-C-Aryl), 122,1 (s, *m*-C-Aryl), 148,4 (s, *o*-C-Aryl), 152,1 (s, *i*-C-Aryl), 216,5 (s, FeCO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 553,4$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 596$ Hz, *P*-Aryl), 719,7 (d, $^1J_{\text{PP}} = 596$ Hz, *P*-Fe).

Analyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{FeO}_2\text{P}_2$ (586,50)

Ber. C 65,50 H 8,16 Fe 9,82,

Gef. C 65,45 H 8,09 Fe 9,91.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{nBuMe}_4)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{PC}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-2,4,6}$ (**2c**)

Eine Lösung aus 2,50 g (5,4 mmol)

$(\eta^5\text{-C}_5\text{nBuMe}_4)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1c**) in 20 ml THF

wird bei -78°C mit 1,80 g (5,20 mmol) festem 2,4,6- $\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ versetzt. Der Ansatz wird daraufhin 2 h bei -10 bis 0°C gerührt. Alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert, der Rückstand in 30 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat zur Kristallisation bei -30°C gelagert. Man erhält 1,30 g (42%) rotes kristallines **2c**. IR (KBr): 2956 s, 2911 Sch., 2863 s, 2017 s [v CO], 1988 s [v CO], 1964 s [v CO], 1946 s [v CO], 1588 m, 1472 s, 1458 s, 1377 s, 1355 s, 1257 m, 1233 m, 1206 m, 1118 m, 1022 m, 871 m, 800 m, 747 m, 628 m, 571 s, 542 m, 507 m cm^{-1} . IR (Pentan): 2026 s [v CO], 1998 s [v CO], 1983 s [v CO], 1954 s [v CO] cm^{-1} . ^1H -NMR ($\text{d}_8\text{-THF}$): $\delta = 0,93$ (s, br, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,34 [s, br, 18H, *o*-tBu], 1,45 [s, br, 9H, *p*-tBu], 1,59 (s, br, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,78 (s, 6H, 3,4-Me, Ring), 1,81 (s, 6H, 2,5-Me, Ring), 2,22 (s, br, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7,39 (s, 2H, *m*-Arylh). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{d}_8\text{-THF}$): $\delta = 9,7$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 3,4-Me, Ring), 9,9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 2,5-Me, Ring), 14,3 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23,6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 25,5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31,8 [s, *p*-C(CH_3)₃], 32,0 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34,1 [s, *p*-C(CH_3)₃], 34,9 [s, *o*-C(CH_3)₃], 39,2 [s, *o*-C(CH_3)₃], 98,3 (s, C3, C4-Ring), 98,8 (s, C2, C5-Ring), 102,0 (s, C1-Ring), 120,0 (s, *p*-C-Aryl), 122,4 (s, *m*-C-Aryl), 148,7 (s, *o*-C-Aryl), 152,4 (s, *i*-C-Aryl), 216,8 (s, FeCO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 553,7$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 597$ Hz, *P*-Aryl), 719,6 (d, $^1J_{\text{PP}} = 597$ Hz, *P*-Fe).

Analyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{FeO}_2\text{P}_2$ (596,55)

Ber. C 66,44 H 8,45 Fe 9,36,

Gef. C 66,33 H 8,54 Fe 9,44.

$(\eta^5\text{-1,3-}t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{PC}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-2,4,6}$ (**2d**)

Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1,97 g (4,22 mmol) $(\eta^5\text{-1,3-}t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1d**) in 15 ml THF wird mit 1,46 g (4,22 mmol) festem 2,4,6- $\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ versetzt. Die Reaktionslösung wird bei -20 bis -10°C 2 h gerührt und verfärbt sich dabei von tiefrot nach rotbraun. Danach entfernt man das Kühlbad und zieht alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile ab. Der Rückstand wird in 30 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und der Filterkuchen noch zweimal mit wenig *n*-Pentan gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,50 g (60%) **2d**. Durch Kristallisation aus Diethylether bei -30°C werden hellbraune plättchenförmige Kristalle erhalten. IR (KBr): 2958 s, 2904 Sch, 2863 m, 1993 Sch [v CO], 1989 s [v CO], 1946 s [v CO], 1589 w, 1485 m, 1460 m, 1389 m, 1358 m, 1250 m, 1232 w, 1164 w, 917 w.

875 m, 838 m, 621 m, 571 s, 517 w cm^{-1} . IR (Pentan): 2005 s [ν CO], 1962 s [ν CO] cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (d_8 -THF): $\delta = 1,21$ [s, 18H, $\text{C}_5(\text{CCH}_3)_3$], 1,34 [s, 9H, p -*t*Bu], 1,45 [s, 18H, o -*t*Bu], 4,99 (s, 2H, H4, H5-Ring), 5,18 (s, 1H, H2-Ring), 7,38 (s, 2H, m -ArylH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF): $\delta = 31,8$ [s, $\text{C}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31,9 [s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32,0 [s, $\text{C}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34,8 [s, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35,4 [s, p - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 39,1 [s, o - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 84,2 (s, C4, C5-Ring), 88,7 (s, C2-Ring), 116,7 (s, C1, C3-Ring), 122,4 (s, m -C- und p -C-Aryl), 148,9 (s, o -C-Aryl), 152,6 (*i*-C-Aryl), 216,7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8,9$ Hz, FeCO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 559,14$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 598$ Hz, P-Aryl), 678,09 (d, $^1J_{\text{PP}} = 598$ Hz, P-Fe).

Analyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{FeO}_2\text{P}_2$ (596,55)

Ber. C 66,44 H 8,45 Fe 9,36,

Gef. C 66,63 H 8,51 Fe 9,48.

Röntgenstrukturanalyse von 1b

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{FeO}_2\text{PSi}_2$, Kristalldimensionen $0,7 \times 1,0 \times 1,5$ mm, monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/m$, $a = 16,655(7)$, $b = 15,527(6)$, $c = 9,573(4)$ Å, $\beta = 106,65(3)^\circ$, $V = 2371,7(16)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1,228$

g/cm^3 , Siemens-P₂-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71073$ Å, $\mu = 0,810$ mm^{-1} , Datensammlung: ω -scan bei 163 K, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 2152 unabhängige Reflexe, davon 1895 ($F_o > 4,0\sigma(F_o)$) beobachtet, Strukturlösung nach Patterson-Methoden und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXTL (PLUS), 121 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome als starre Gruppen ($\text{C-H} = 0,96$ Å, $\text{H-C-H} = 109,5^\circ$, $U = 0,08$ Å²), $R = 0,043$, $R_w = 0,046$, $w^{-1} = \sigma^2(F)$, maximale Restelektronendichte $0,52$ e/Å³.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, und der BASF, Ludwigshafen, unterstützt.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56033, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] XXV. Mitteilung: L. Weber, M. Frebel und R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **607**, 139 (1992).
 [2] L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt und R. Boese, *Organometallics* **6**, 110 (1987).
 [3] L. Weber und G. Meine, *Chem. Ber.* **120**, 457 (1987).
 [4] L. Weber, G. Meine, R. Boese und D. Bläser, *Chem. Ber.* **121**, 853 (1988).
 [5] L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese und R. Benn, *Chem. Ber.* **120**, 451 (1987).
 [6] L. Weber, H. Schumann und R. Boese, *Chem. Ber.* **123**, 1779 (1990).
 [7] S. Opiela, Dissertation, Universität Bielefeld 1991.
 [8] G. Fritz und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 104 (1976).
 [9] L. Weber, K. Reizig und R. Boese, *Chem. Ber.* **118**, 1193 (1985).
 [10] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467**, 105 (1980).
 [11] L. Weber und I. Schumann, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [12] a) L. Weber, M. Frebel und R. Boese, *Chem. Ber.* **123**, 733 (1990) und hierin zit. Literatur;
 b) L. Weber, M. Frebel und R. Boese, *New. J. Chem.* **13**, 303 (1989).
 [13] B. Deppisch und H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **490**, 129 (1982).
 [14] a) R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, *Acta Crystallogr.* **B38**, 115 (1992);
 b) G. Fritz, R. Uhlmann, K. D. Hoppe, W. Hönle und H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491**, 83 (1982);
 c) K.-F. Tebbe und R. Fröhlich, *Z. Naturforsch.* **37b**, 534 (1982).
 [15] K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 202 (1980).
 [16] K.-F. Tebbe und Th. Heinlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 7 (1984).
 [17] J.-R. Hamon und D. Astruc, *Organometallics* **8**, 2243 (1989).
 [18] J. Schnittger, Diplomarbeit, Universität Bielefeld 1987.
 [19] F.-X. Kohl und P. Jutzi in *Organometallics Synthesis* (R. B. King, J. J. Eisch Hrg.) Bd. 3, S. 489 (1986) Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio.
 [20] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4587 (1981).
 [21] M. Scheer, persönliche Mitteilung.