

Neben der gezielten Synthese eines Sandwichkomplexes mit einem 1,2,3-Triphospholylliganden ergibt die Umsetzung des Eisen-P₄-Butterfly-moleküls mit Diphenylacetylen für Cp⁵ (*i*Pr₅C₅) noch zusätzlich einen Eisen-Dreikernkomplex, dessen P₁₁-Gerüst sich von der P₁₀-Teilstruktur des Hittorfschen Phosphors durch Hinzufügen eines P-Atoms (P-Dreiring) ableiten lässt. Mehr dazu erfahren Sie auf den folgenden Seiten.

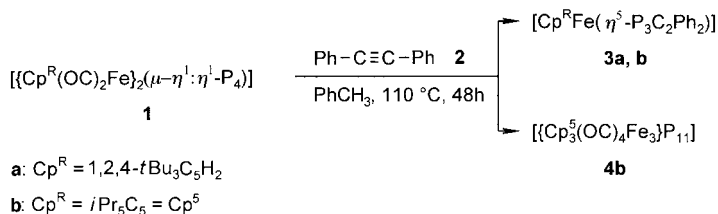
[[Cp^R(OC)₂Fe]₂(μ-η¹:η¹-P₄)] als Edukt für die Synthese von Eisen-Sandwichverbindungen mit einem 1,2,3-Triphospholyl- sowie eines Eisen-Dreikernkomplexes mit einem P₁₁-Liganden**

Otto J. Scherer,* Thomas Hilt und
Gotthelf Wolmershäuser

Professor Gerd Becker zum 60. Geburtstag gewidmet

Unter den Phosphorheterocyclen mit π-Bindungen sind die Polyphospholid-Ionen [(CH)_nP_{5-n}]⁻ (n = 0–4) als 6π-Systeme ein wichtiges Bindeglied zwischen Anorganischer und Organischer Chemie.^[1] Im Unterschied zu den gut untersuchten 1,2,4-Triphospholid-Ionen,^[1] deren erster Vertreter von Becker et al. aus *t*BuCP und LiP(SiMe₃)₂ hergestellt wurde,^[2] konnten sowohl der Grundkörper der 1,2,3-Triphospholide [(CH)₂P₃]⁻ als auch das Tetraphospholid-Ion [(CH)₄P₄]⁻, die sich unter anderem als Gemisch bei der Thermolyse von P₄ und Natrium in Diglyme bilden, ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.^[3] Für [(CPh)₂P₃]⁻ mit einem C₂- und P₃-Baustein im Fünfring wurde eine aufwändige Mehrstufigensynthese beschrieben.^[4] Während die Ligandeneigenschaften der 1,2,4-Triphospholid-Ionen ausführlich studiert wurden,^[1] kennt man unseres Wissens bislang nur einen ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisierten Komplex mit dem 1,2,3-Triphospholyl-Liganden [(CPh)₂P₃]⁻.^[4]

Bei der Umsetzung der Butterfly-Moleküle **1a**^[5a] und **1b**^[5b] die ein P₄-Bicyclobutan-Gerüst aufweisen, mit Tolan **2** bilden sich die Sandwichkomplexe **3a, b** mit einem 1,2,3-Triphospholyl-Liganden in mäßigen Ausbeuten. Bei **1b** entsteht zusätzlich in ca. 10 % Ausbeute die Eisen-Dreikernverbindung **4b** (Cp⁵ = *i*Pr₅C₅) mit einem P₁₁-Liganden.



In den Sandwichkomplexen **3a, b** lässt sich der [(CPh)₂P₃]⁻-Fünfringligand formal aus einem P₃-Baustein des Butterfly-Moleküls **1** sowie dem Alkin **2** aufbauen. Gleichzeitig stellt **1** das zur Vervollständigung der Sandwichstruktur von **3** notwendige Cp^RFe-Fragment zur Verfügung (Cp^R = 1,2,4-*t*Bu₃C₅H₂, *i*Pr₅C₅).

3a, b bilden einen anthrazitfarbenen bis graugrünen Feststoff, der sich in *n*-Pentan gut sowie in Toluol sehr gut löst und

kurzzeitig an Luft gehandhabt werden kann. Im ³¹P-NMR-Spektrum^[6] findet man für **3a, b** jeweils ein AX₂-Spinsystem mit identischen Kopplungskonstanten und geringfügig unterschiedlichen chemischen Verschiebungen.

Die Kristallstrukturanalyse^[7] von **3a** bestätigt dessen Sandwichstruktur (Abbildung 1). Zum Vergleich der Abstände und Winkel des 1,2,3-Triphospholyl-Liganden von **3a** können

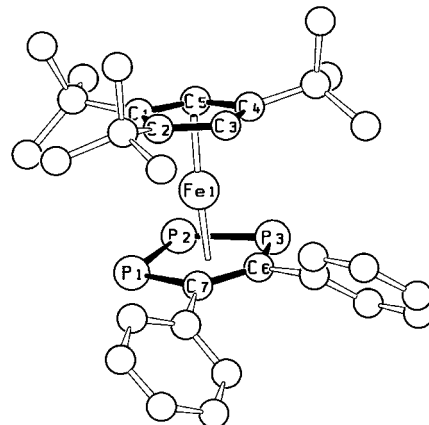


Abbildung 1. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. P1-P2 2.1287(14), P2-P3 2.1193(15), P1-C7 1.766(4), P3-C6 1.783(3), C6-C7 1.413(5), Fe1-(P₃C₂)_{Zentr.} 1.655, Fe1-Cp_{Zentr.} 1.712; P1-P2-P3 99.04(5), P2-P1-C7 99.48 (12), P2-P3-C6 99.74(13), P3-C6-C7 120.1(3), P1-C7-C6 121.4(3).

nur die berechneten Werte des 1,2,3-Triphospholid-Ions, [(CH)₂P₃]⁻ **5**,^[8] sowie die des Komplexes [CpFe(η⁵-P₃C₂tBu₂)] **6**^[9a,b] mit einem 1,2,4-Triphospholyl-Liganden herangezogen werden. Sowohl deren P-P-, P-C- und C-C-Abstände als auch die P-P-P-Winkel unterscheiden sich nur geringfügig (P-P 2.12 (**3a**, Mittelwert), 2.137 (**5**), 2.061 (**6**),^[9a] 2.144 Å (**6**);^[9b] P-C 1.77 (**3a**, Mittelwert), 1.76 (**5**, Mittelwert), 1.76 Å (**6**, Mittelwert); C-C 1.413 (**3a**), 1.388 Å (**5**); P-P-P 99.04 (**3a**), 99.25° (**5**).^[8] In **3a** weichen die Fünfringebenen um 7.6° von der Parallelität ab (Cp^R_{Zentr.}-Fe-(P₃C₂)_{Zentr.} = 173.5°).

Bei Komplexen mit P_n-Liganden kennt man bislang für n ≥ 7 ausschließlich Beispiele mit geradzahligem n (8, 10, 12 und 14).^[10] P₁₁ konnte jetzt erstmals koordinativ im Eisen-Dreikernkomplex **4b** stabilisiert werden. **4b**^[6] bildet rotbraune Kristalle, die in Pentan schlecht und in Toluol sowie Dichlormethan gut löslich sind; sie können kurzzeitig an Luft gehandhabt werden.

Die Kristallstrukturanalyse^[7] zeigt (Abbildung 2), dass das P₁₁-Gerüst von **4b** aus einem P₈P₂-Teilbaustein des Hittorfischen Phosphors^[11] besteht, wobei die Kante P9-P10 zusätzlich durch das Atom P11 überbrückt ist.

Die bislang auch strukturell charakterisierten Moleküle Na₃P₁₁ **7a**,^[12a] (Me₃EtN)₃P₁₁ **7b**,^[12b] (Me₃Si)₃P₁₁ **7c**^[12c] und (*i*C₃H₇)₃P₁₁ **7d**^[12d,e] weisen für das P₁₁-Gerüst ausschließlich den „Ufosan“-Typ (Polycyclus aus sechs anellierten P₅-Ringen) auf. Interessanterweise wird in theoretischen Studien über P₁₁^[13a,b] sowie P₁₁^[13a,c] das bei **4b** erstmals kristallstrukturanalytisch gesicherte P₁₁-Gerüst als weitere mögliche Strukturalternative diskutiert. Die P-P-Bindungslängen von **4b** liegen mit 2.181(3) (P3-P8) bis 2.268(3) Å (P5-P6) in einem Bereich, der auch bei **7d** (2.176 bis 2.264 Å) mit Ufosan-

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dr. T. Hilt, Dr. G. Wolmershäuser^[+]
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
Fax: (+49) 631-205-2187
E-mail: oscherer@rhrk.uni-kl.de

[+] Kristallstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ unterstützt. Cp^R = 1,2,4-*t*Bu₃C₅H₂, *i*Pr₅C₅.

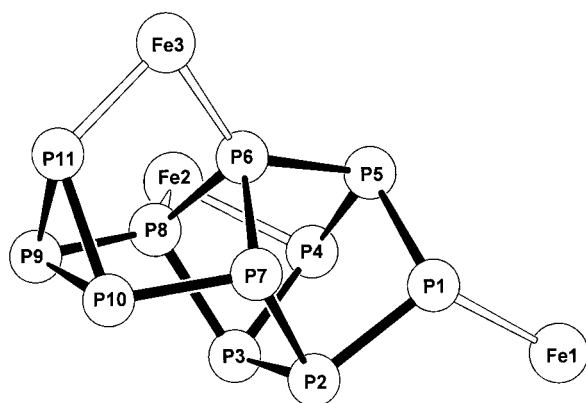


Abbildung 2. Gerüststruktur von **4b** im Kristall (die Cp⁵-Liganden wurden der besseren Übersicht wegen weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Fe1 = Fe(CO)₂Cp⁵ (17 VE), Fe2, Fe3 = Fe(CO)Cp⁵ (15 VE)): P1-P2 2.224(3), P1-P5 2.198(3), P2-P3 2.233(3), P3-P4 2.224(3), P4-P5 2.232(3), P5-P6 2.268(3), P6-P7 2.192(3), P6-P8 2.226(3), P2-P7 2.199(3), P3-P8 2.181(3), P7-P10 2.218(3), P8-P9 2.213(3), P9-P10 2.230(3), P9-P11 2.227(3), P10-P11 2.246(3), P1-Fe1 2.322(2), P4-Fe2 2.335(2), P8-Fe2 2.247(3), P6-Fe3 2.228(2), P11-Fe3 2.290(3); P10-P9-P11 60.52(10), P9-P10-P11 59.68(10), P7-P10-P9 108.78(14), P5-P6-P8 93.03(11), P5-P6-P7 102.03(10), P7-P6-P8 96.78(11), P8-P9-P10 98.90(11), P2-P7-P6 100.21(13), P2-P7-P10 109.34(13), P6-P7-P10 96.67(10), P3-P8-P6 100.64(10), P3-P8-P9 111.76(12), P6-P8-P9 98.49(12), P8-P9-P11 101.27(11), P7-P10-P11 98.67(12).

Gerüst^[12e] sowie in der P₃P₂-Teilstruktur (2.201 bis 2.299 Å) des Hittorfschen Phosphors^[11] gefunden wird. Die Mittelwerte $\bar{d}(\text{P-P})$ unterscheiden sich nur unwesentlich (2.22 (**4b**), 2.21 (**7b** und **7d**),^[12b,e] 2.219 Å (Hittorfscher Phosphor)^[11]). Während die Fe-P-σ-Bindungen (Fe1-P1, Fe2-P4 und Fe3-P11) Längen von 2.290(3) bis 2.335(2) Å aufweisen, sind die Zweielektronenbindungen zwischen dem Phosphor-Donorzentrum (freies Elektronenpaar) und den verbrückenden 15-Valenzelektronen(VE)-Eisenfragmenten (P8-Fe2 2.247(3), P6-Fe3 2.228(2) Å) deutlich kürzer (Abbildung 2), ein Trend, der auch bei [(η⁵-C₅H₄Me)₄Fe₄(CO)₆P₈] **8** auftritt.^[14]

Im Massenspektrum von **4b**^[6] findet man die Ionen $[\{\text{Cp}^R\text{Fe}\}_2\text{P}_n]^+$ ($n = 3-5$), die einer Serie kationischer 30-, 29- und 28VE-Tripeldeckerkomplexe zugeordnet werden können. Formal ließe sich $[\{\text{Cp}^R\text{Fe}\}_2\text{P}_5]^+$ aus den Atomen P1 bis P5 und den decarbonylierten Fragmenten Cp^RFe der Eisenatome Fe1 und Fe2 aufbauen (Abbildung 2). Der kationische Sandwichkomplex $[\text{Cp}^R\text{FeP}_5]^+$ sowie das um zwei P-Atome ärmere Molekül $[\text{Cp}^R\text{FeP}_3]^+$ sind mögliche Bruchstücke einer nicht nachweisbaren $[\text{Cp}^R(\text{OC})\text{FeP}_6]^+$ -Spezies (P₆ = P6 bis P11, Fe = Fe3 (siehe Abbildung 2), Cp^R = *i*PrC₅).

Experimentelles

3a [**3b**, **4b**]: Zu einer Lösung von 320 mg [860 mg] (0.39 mmol) **1a**^[5a] [0.96 mmol **1b**]^[5b] in ca. 100 mL [250 mL] Toluol wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 70 mg [170 mg] Diphenylacetylen **2** gegeben und das orangefarbene Reaktionsgemisch wurde auf 110 °C erwärmt (Rückfluss). Nach 48 h waren die CO-Banden des Edukts **1a** [**1b**] IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand in ca. 10 mL Dichlormethan gelöst, mit ca. 2 g silyliertem Kieselgel versetzt und auf eine mit Petrolether und Al₂O₃ gefüllte Säule (20 × 1 cm) aufgetragen. Mit Petrolether eluierte man eine graugrüne Fraktion, die **3a** (90 mg, 41 %) [**3b** (210 mg, 36 %)] enthielt. Mit Petrolether/Toluol (5/1) wurde jeweils eine hellbraune Fraktion isoliert, die laut ³¹P-NMR aus einem Substanzgemisch besteht, das bislang noch nicht

weiter aufgetrennt werden konnte. Mit Petrolether/Toluol (1/1) erhielt man bei **1b** zusätzlich 140 mg (10 %) **4b** als dunkelrote Fraktion. **4b** wurde aus Pentan umkristallisiert.

Eingegangen am 20. Oktober 1999 [Z 14164]

- [1] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, 1998.
- [2] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber, M. Westerhausen, *Nova Acta Leopold.* **1985**, 59, 55–66.
- [3] M. Baudler, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 1139–1142.
- [4] N. Maigrot, M. Sierra, C. Charrier, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, 131, 397–399.
- [5] a) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, 17, 4110–4112; b) T. Hilt, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1999.
- [6] Spektroskopische Daten der Verbindungen **3a**, **b** und **4b**: ³¹P-NMR (167.97 MHz, C₆D₆, 85-proz. H₃PO₄ extern; T = 298 K): **3a**: δ = 78.1 (d, 2P), –18.5 (t, 1P), ¹J(P,P) = –412.0 Hz; **3b**: δ = 80.3 (d, 2P), –22.4 (t, 1P), ¹J(P,P) = –412.0 Hz; **4b**: teilweise unzureichend aufgelöste Signalgruppen im Bereich von 200 bis –100 ppm; ¹H-NMR (400.14 MHz, C₆D₆, C₆D₅H intern, T = 298 K): **3a**: δ = 7.55 (m, 5H), 7.00 (m, 5H), 4.26 (br.s, 2H), 1.36 (s, 9H), 1.28 (s, 9H), 1.18 (s, 9H); **3b**: δ = 7.42 (m, 5H), 7.02 (m, 5H), 2.93 (br.s, 5H), 1.31 (br.s, 30H); IR (Toluol): **4b**: $\bar{\nu}(\text{CO})$ [cm^{–1}] = 1996 (vs), 1953 (vs), 1938 (vs), 1910 (vs); MS (EI, 70 eV): **4b**: *m/z*: 817 [Cp₂Fe₂P₅⁺, 100], 786 [Cp₂Fe₂P₄⁺, 19], 755 [Cp₂Fe₂P₃⁺, 24], 486 [Cp⁵FeP₅⁺, 57], 424 [Cp⁵FeP₃⁺, 25], 211 [FeP₅⁺, 11 %].
- [7] Kristallstrukturdaten von **3a** [**4b**]: C₃₁H₃₀FeP₃ [C₆₄H₁₀₅Fe₃O₄P₁₁ · 0.75 C₅H₁₂], *M*_r = 560.4 [1497.8], orthorhombisch [triklin], Raumgruppe *Pna*2₁ [*P*], *a* = 14.326(2) [15.1159(16)] Å, *b* = 14.422(1) [16.7864(15)] Å, *c* = 13.826(2) [17.9137(16)] Å, [α = 94.642(10), β = 105.711(11), γ = 106.723(12)°], *V* = 2856.6(6) [4127.9(7)] Å³, *Z* = 4 [2], ρ_{ver.} = 1.303 [1.205] g cm^{–3}, *T* = 293(2) K, θ = 2.04–27.50 [2.91–23.82]°, gemessene Reflexe: 4263 [41494], unabhängige Reflexe: 3685 [11976] (*R*_{int} = 0.0223 [0.1517]); *R*1 = 0.0342 [0.0529], *wR*2 = 0.0692 [0.1089] (*I* > 2σ(*I*)); *R*1 = 0.0491 [0.1553], *wR*2 = 0.0744 [0.1293] (alle Daten); Diffraktometer: Siemens P4 [Stoe IPDS]; Strukturlösung: Direkte Methoden; Programme: SHELXS-97 [SIR 92 (A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435)]; Strukturverfeinerung: Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methoden gegen *F*²; Programm: SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997); Daten/Parameter: 3685/326 [11976/791]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-136248 (**3a**) und -136249 (**4b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] A. Dransfeld, L. Nyulászi, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4413–4420.
- [9] a) D. Böhm, F. Heinemann, D. Hu, S. Kummer, U. Zenneck, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, 62, 309–317; b) C. S. J. Callaghan, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 87–93.
- [10] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751–762.
- [11] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 125–135.
- [12] a) W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, 60, 104; b) N. Korber, J. Daniels, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1188–1190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1107–1110; c) H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Hönle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 755–756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 679–680; d) M. Baudler, H. Jachow, J. Germershausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 15–23; e) K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 572, 115–125.
- [13] a) R. O. Jones, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 7564–7572; b) J.-N. Feng, M. Cui, X.-R. Huang, P. Otto, F. L. Gu., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, 425, 201–206; c) S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 258–286.
- [14] M. E. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3052–3060.