

Studien zur Synthese und Reaktivität von Dihalogenphosphido-Komplexen des Eisens und Rutheniums

Lothar Weber* und Uwe Sonnenberg

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Postfach 8640, Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 24. September 1990

Key Words: Dihalophosphido complexes / Iron complexes / Ruthenium complexes

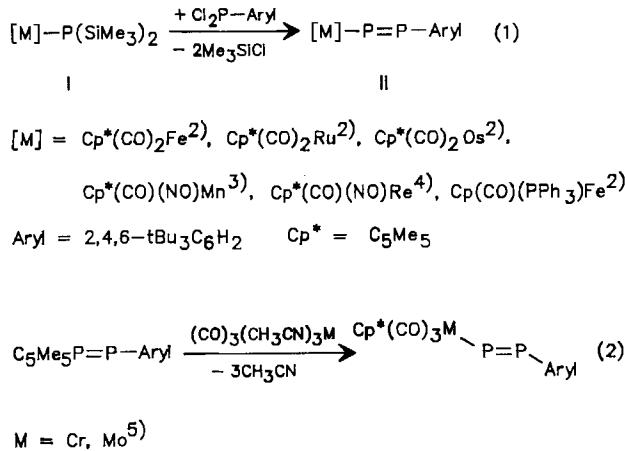
Transition-Metal-Substituted Diphosphenes, XXIII¹⁾ – Studies on the Synthesis and Reactivity of Dihalophosphido Complexes of Iron and Ruthenium

(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ (**1a**) reacts with two equivalents of C₂Cl₆ to give the dichlorophosphido complex (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FePCl₂ (**2a**). The latter is easily converted into (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeP(=E)Cl₂ (**3**; E = S; **4**; E = Se) by treatment with the respective chalcogen. The reaction of **1a** with **2a** leads to a mixture of the cyclotriphosphane [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeP]₃ (**8a**) and the bicyclo[1.1.0]tetraphosphane [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeP]₃ (**8a**) and the bicyclo[1.1.0]tetraphosphane [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FeP]₃ (**8a**)

(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂P₂ (**10**). The same result is obtained when **1a** is treated with only one equivalent of C₂Cl₆. In addition the dihalophosphido complexes (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂RuPCl₂ (**2c**), (η⁵-C₅H₅)(CO)(PPh₃)FePCl₂ (**2b**), (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FePBr₂ (**2d**), and (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂FePI₂ (**2e**), and the cyclotriphosphane [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂RuP]₃ are synthesized.

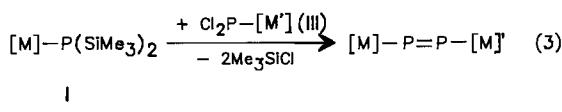
Für einfach metallsubstituierte Diphosphene (Diphosphenylkomplexe) **II** stehen zwei sich ergänzende Synthesemethoden zur Verfügung (Schema 1).

Schema 1



Während wir uns bisher für den Geltungsbereich und die Grenzen des in Gl. (1) wiedergegebenen Syntheseprinzipis interessierten, lenkten wir nun unsere Aufmerksamkeit auf zweifach metallsubstituierte Diphosphene [M]-P=P-[M]. Zunächst bot sich für diese Substanzklasse die Synthese analog zu Gl. (1) gemäß (3) an.

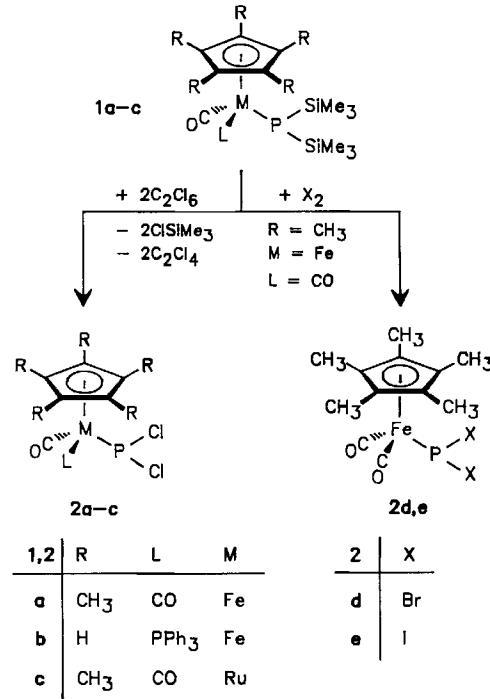
Während die hierfür benötigten Disilylphosphido-Komplexe^{2,6,7)} zur Verfügung standen, sind von Komplexen mit



terminalen Dihalogenphosphido-Liganden nur wenige Vertreter^{8–10)} beschrieben. Solche der Elemente Eisen¹¹⁾ und Ruthenium fehlen.

In Anlehnung an ein Verfahren von Appel¹²⁾ zur Herstellung von Organodichlorphosphanen erhielten wir die Dichlorophosphido-Komplexe **2a–c** aus den Disilylphosphido-Komplexen **1a–c** mit der doppelt molaren Menge von Hexachlorethan in Pentan bei –30 bis +20 °C.

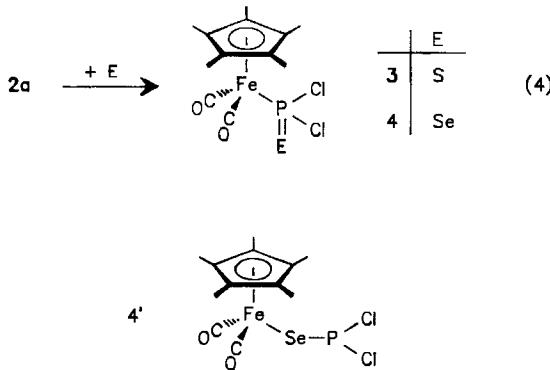
Zur Darstellung der Dibrom- und Diiodphosphidoeisen-Komplexe **1d** und **1e** hat sich die direkte Halogenierung bei



tiefen Temperaturen bewährt. Die Komplexe **2a–e** sind luft- und feuchtigkeitsempfindliche diamagnetische Feststoffe, die sich in unpolaren Lösungsmitteln schlecht und in polaren, aprotischen, organischen Solventien mäßig bis gut lösen.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a–e** finden sich Singulets bei $\delta = 429.4$ bis 530.7 und damit bei deutlich tieferem Feld als bei Alkyl- und Aryldichlorphosphanan.

Die Verbindung **2a** wurde zur näheren chemischen Charakterisierung mit äquivalenten Mengen Schwefel bzw. grauem Selen umgesetzt, wobei sich die gelben kristallinen P-Sulfide bzw. *P*-Selenide **3** und **4** bildeten.



Deren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen Singulets bei $\delta^{31}\text{P} = 194.8$ bzw. 164.7 , die relativ zur Resonanz von **2a** kräftig zum hohen Feld verschoben sind. Die Kopplungskonstante $^1J_{^{31}\text{P}^{75}\text{Se}}$ des Phosphors zu den Selensatelliten von 756.4 Hz ist mit einer PSe -Doppelbindung vereinbar. In $(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}(=\text{Se})=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Bu}_3)-(2,4,6)$ beträgt die entsprechende Kopplungskonstante 753.0 Hz¹³. Ähnlich große Werte wurden für die Phosphanselenide $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{P}(=\text{Se})=\text{CPh}_2$ ($^1J_{\text{PSe}} = 890$ Hz)¹⁴ und $(t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Si})\text{N}-\text{P}(=\text{Se})=\text{NtBu}$ ($^1J_{\text{PSe}} = 960$ Hz)¹⁵ gemessen. Damit kann die Struktur **4'**, die mit den elementaranalytischen Daten ebenfalls vereinbar wäre, ausgeschlossen werden. Aufgrund vergleichbarer spektroskopischer Daten nehmen wir an, daß das Schwefelungsprodukt analog aufgebaut ist.

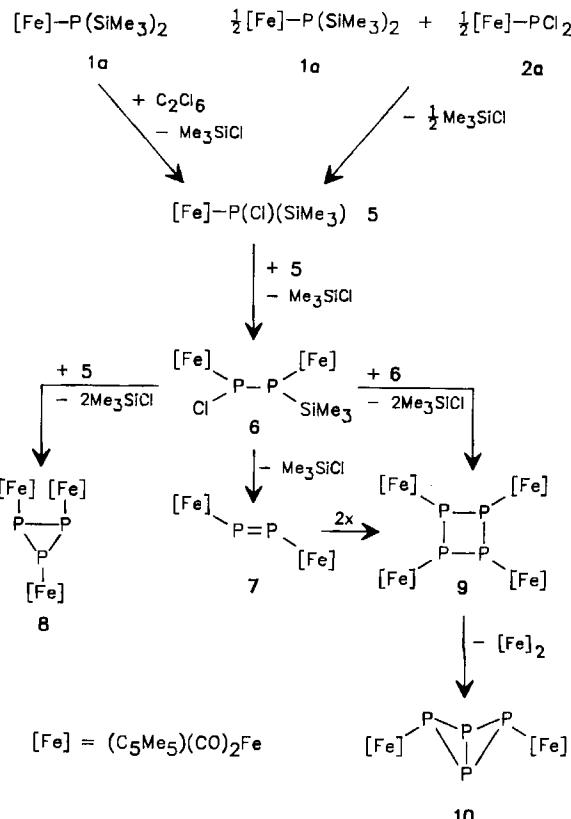
Bei der Chlorierung von **1a** zu **2a** werden die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Edukts ($\tilde{\nu} = 1980, 1945 \text{ cm}^{-1}$) kräftig zu größeren Wellenzahlen ($\tilde{\nu} = 2023, 1974 \text{ cm}^{-1}$) verschoben, was mit dem besseren σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhalten des Disilylphosphido-Liganden im Einklang ist. Dies spiegelt sich auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wider, in dem das Singulett für die Carbonylgruppen in **1a** ($\delta = 218.5$) deutlich hochfeldverschoben ist (**2a**: $\delta = 213.7$). Vergleichbares wird beim Übergang von **1b, c** zu **2b, c** beobachtet. Die Oxidation des Phosphoratoms in **2a** durch Schwefel und Selen führt im IR-Spektrum zu einer Frequenzerhöhung der $\nu(\text{CO})$ Banden (**3a**: $\tilde{\nu} = 2040, 1997$; **4**: $2031, 1982 \text{ cm}^{-1}$). Als weiteren Beleg für die im Vergleich mit **2a** verminderte Elektronendichte am $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragment werden ^{13}C -Resonanzen der Carbonylliganden zu höherem Feld verschoben [**3**: $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}) = 212.1$ und **4**: 212.2]. Letztere treten als Dubletts mit Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PC}}$ von 30.4 bzw. 27.3 Hz auf.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen **1a** mit **2a** in THF im Temperaturintervall von -78 bis $+20^\circ\text{C}$ führt nicht zu dem zweifach metallierten Diphosphen **7**, sondern zu einem Gemisch aus dem Cyclotriphosphan **8** und einer Verbindung, die sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung durch zwei Triplets bei $\delta = -46.5$ und -337.5 ($J_{\text{PP}} = 185$ Hz) auszeichnet, die wir den metallsubstituierten P -Atomen und den Brückenkopfatomen im Bicyclo-[1.1.0]tetraphosphoran **10** zuordnen. Die Hochfeldlage der Signale und die Kopplungskonstante sind mit bereits bekannten, organisch substituierten Vertretern dieser Verbindungsclasse vergleichbar^{16–19}. Ebenfalls zu einem Gemisch von **8** und **10** führt die Behandlung von **1a** mit einem Äquivalent Hexachlorethan. Während sich **8** durch Pentanextraktion aus dem Reaktionsrückstand als schwarzer mikrokristalliner Feststoff mit 58% Ausbeute isolieren läßt, zersetzt sich das im Extraktionsrückstand angereicherte **10** bei der weiteren Reinigung.

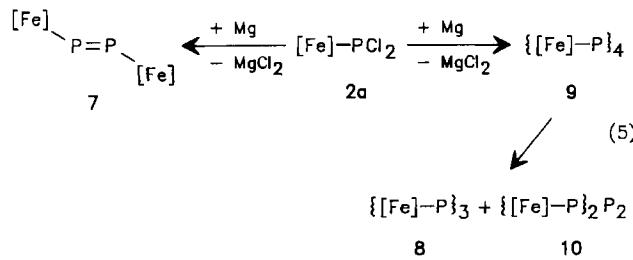
In Analogie zu Nieckes Arbeiten über Organochlorsilylphosphane²⁰ nehmen wir an, daß der thermolabile Komplex $(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})(\text{SiMe}_3)$ (**5**) das Primärprodukt darstellt, denn bei -70°C beobachten wir ein Singulett bei $\delta^{31}\text{P} = 299$, das beim Aufwärmen des Reaktionsgemisches an Intensität verliert und bei 20°C nicht mehr nachzuweisen ist. Schema 2 gibt den vermuteten Reaktionsablauf wieder.

Das Diphosphan **6** konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden, ist aber als Schlüsselsubstanz zu **7, 8** und **9** plausibel. Reduziert man **2a** mit Magnesium in THF, so entsteht kein Diphosphan, sondern das Cyclotetraphosphan **9**, das sich

Schema 2



beim Aufarbeiten in das Cyclotriphosphan **8** und das Bicyclo[1.1.0]tetraphosphoran **10** umwandelt. Für **9** wird im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Singulett bei $\delta = 38$ gefunden.



Entsprechend lässt sich auch $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ im Reaktionsgemisch spektroskopisch nachweisen. Die Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuP(SiMe}_3)_2$ (**1c**) mit einem Äquivalent C_2Cl_6 führt zur Bildung des orangefarbenen Cyclotriphosphans $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuP}]_3$ (**8**, Ru statt Fe) in 40proz. Ausbeute. Ein Bicyclotetraphosphoran war hierbei nie zu beobachten. Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8** zeigt ein AB_2 -System mit $\delta = -25.0$ und -48.7 auf ($J_{\text{AB}} = 214$ Hz). Die entsprechenden Resonanzen finden sich für **8** (Ru statt Fe) bei $\delta = -57.4$ und -83.7 ($J_{\text{AB}} = 205$ Hz). Dieser Spektrentyp schließt eine *all-trans*-Anordnung der Substituenten am Cyclotriphosphan aus.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Fonds der Chemischen Industrie* (Frankfurt/M.) und den Firmen *BASF AG* (Ludwigshafen) und *DEGUSSA AG* (Hanau) unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgten unter N_2 -Schutzgas in N_2 -gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP(SiMe}_3)_2$ (**1a**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{FeP(SiMe}_3)_2$ (**1b**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuP(SiMe}_3)_2$ (**1c**) wurden nach Literaturangaben²⁾ erhalten. Hexachlorethan wurde gekauft (Aldrich). — IR: Mattson Polaris FTIR. — ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR: Bruker WM 300. — MS: Varian MAT 311A.

Dicarbonyl(dichlorophosphido)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen (2a): Eine auf -30°C gekühlte Lösung von 1.91 g (4.5 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP(SiMe}_3)_2$ (**1a**) in 100 ml *n*-Pantan wird mit 2.13 g (9.0 mmol) festem Hexachlorethan versetzt. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich beim Erwärmen zunehmend gelb verfärbt. Es wird noch ca. 12 h gerührt, dann der gelbe Niederschlag abfiltriert und getrocknet (er enthält die Hauptmenge an **2a** in genügender Reinheit). Die gelbe Reaktionslösung engt man ein und lagert sie bei -28°C , wobei **2a** in Form gelber, biegsamer Nadeln isoliert wird. Ausb. 1.15 g (73%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2023$ sst cm^{-1} , 1974 sst [$\nu(\text{CO})$], 1071 s, 1028 m, 944 s br, 888 s, 723 s, 626 m, 586 st, 544 s, 440 m. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2025$ sst cm^{-1} , 1980 sst [$\nu(\text{CO})$]. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.24$ [d, $J_{\text{PH}} = 0.7$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.5$ [d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 97.5 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 213.7 [s, $\text{Fe}(\text{CO})$]. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 475.3$ (s). — MS (EI): $m/z = 438$ [M^+], 410 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 382 [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$].

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{FeO}_2\text{P}$ (349.0) Ber. C 41.30 H 4.33 Cl 20.32
Gef. C 41.21 H 4.33 Cl 20.44

Dicarbonyl(dibromophosphido)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen (2d): Zu einer Suspension von 0.82 g (1.93 mmol) **1a** in 30 ml

n-Pantan gibt man bei -78°C tropfenweise eine Lösung von 0.62 g (0.20 ml, 7.76 mmol) Brom in 20 ml *n*-Pantan. Die orangefarbene Reaktionslösung verfärbt sich im Laufe der Reaktion orangegelb. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (ca. 2 h) filtriert man den gelben Niederschlag ab, wäscht zweimal mit 5 ml *n*-Pantan und lagert die Lösung bei -28°C . Hieraus kristallisiert **2d** während ca. 12 h aus. Der getrocknete Filterrückstand besteht aus **2d** in genügender Reinheit für weitere Umsetzungen. Ausb. 0.55 g (65%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2039$ sst cm^{-1} , 2022 sst, 1997 sst, 1980 sst [$\nu(\text{CO})$], 1267 s, 1079 sst, 1030 sst, 788 s br, 612 s, 572 sh, 504 m, 473 m, 437 m. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.25$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.5$ [d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 97.8 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 214.2 [s, $\text{Fe}(\text{CO})$]. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 503.9$ (s). = MS (EI): $m/z = 438$ [M^+], 410 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 382 [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$].

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{FeO}_2\text{P}$ (437.9)

Ber. C 32.85 H 3.45 Br 36.42 Fe 12.73

Gef. C 31.33 H 3.29 Br 37.08 Fe 12.36

Dicarbonyl(diiodophosphido)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen (2e): Eine Suspension von 1.27 g (2.99 mmol) **1a** in *n*-Pantan wird bei -30°C mit einer Lösung von 1.52 g (11.97 mmol) Iod in 10 ml THF versetzt. Nach 14 h bei Raumtemp. hat sich ein rotbrauner Niederschlag gebildet, der abfiltriert und zweimal mit je 5 ml *n*-Pantan gewaschen wird. Ausb. 1.44 g (90%) **2e**. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2022$ sst cm^{-1} , 2005 sst, 1998 sst, 1977 sst, 1962 sst [$\nu(\text{CO})$], 1158 s, 1071 s, 1018 m, 888 s, 723 m, 607 m, 572 st, 511 s, 444 s. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.21$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.3$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 98.6 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 215.3 [d, $J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, $\text{Fe}(\text{CO})$]. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 462.0$ (s). — MS (EI): $m/z = 532$ [M^+], 504 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 476 [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$].

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FeI}_2\text{O}_2\text{P}$ (531.9) Ber. C 27.10 H 2.84 Fe 10.50

Gef. C 26.46 H 2.96 Fe 9.84

Carbonyl(cyclopentadienyl)(dichlorophosphido)(triphenylphosphane)iron (2b): Eine Lösung von 1.07 g (1.82 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{FeP(SiMe}_3)_2$ (**1b**) in 100 ml *n*-Pantan versetzt man bei -30°C mit 0.86 g (3.63 mmol) festem Hexachlorethan. Aus der grünen Reaktionslösung fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach 2stdg. Reaktionsdauer abfiltriert wird. Den gelben Filterkuchen wäscht man dreimal mit je 10 ml *n*-Pantan und trocknet ihn. Es werden 0.86 g (92%) analysenreines **2b** erhalten. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1946$ sst cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$], 1648 s, 1576 s, 1092 s, 835 s, 693 s, 599 s, 566 s, 531 st, 511 m. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.40$ (s, 5H, C_5H_5), 6.97 s und 7.45 (s, 15H, Ph). — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 89.3$ (s, C_5H_5), 130.5 (s), 133.5 (s), 134.2 (s), 139.9 (s, C-Phenyl), 216.1 [d, $J_{\text{PC}} = 21.4$ Hz, $\text{Fe}(\text{CO})$]. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 70.3$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 100$ Hz, PPh_3), 530.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 100$ Hz, PCl_2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{FeOP}_2$ (513.1) Ber. C 56.18 H 3.93 Cl 13.82

Gef. C 55.83 H 3.86 Cl 13.70

Dicarbonyl(dichlorophosphido)(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium (2c): Eine auf -30°C gekühlte Lösung von 0.94 g (2.0 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuP(SiMe}_3)_2$ (**1c**) in 50 ml *n*-Pantan versetzt man mit 0.95 g (4.0 mmol) festem Hexachlorethan und lässt 15 h bei Raumtemp. röhren. Dann filtriert man einen blaßgelben Niederschlag von **2c** ab, der zweimal mit je 10 ml *n*-Pantan gewaschen wird. Ausb. 0.42 g (53%) **2c**. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2033$ sst cm^{-1} , 1985 sst, 1969 Sch [$\nu(\text{CO})$], 1159 s, 1072 s, 1029 m, 952 s br, 895 s, 727 s, 572 Sch, 551 st, 541 Sch, 503 st, 438 s. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.42$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.1$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 101.4 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 200.1 [s, $\text{Ru}(\text{CO})$]. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 429.4$ (s). — MS (EI): $m/z = 394$ [M^+], 366 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 338 [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 264 [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{RuCO}]^+$, 236 [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}]^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PRu}$ (394.2) Ber. C 36.50 H 3.83

Gef. C 37.28 H 3.98

Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{S})\text{Cl}_2$ (3): Eine Lösung von 0.35 g (1.0 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FePCl}_2$ (**2a**) in 10 ml Toluol wird mit 0.032 g (1.0 mmol) Schwefel versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Lagert man die eingeengte Lösung bei -28°C , so erhält man 0.20 g (52%) gelbes, kristallines **3**. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2040$ sst cm^{-1} , 1997 sst, 1969 Sch [$\nu(\text{CO})$], 1201 m, 1074 s, 1027 st, 723 s, 667 st, 614 st, 575 sst, 560 st, 542 m, 509 s, 475 s, 457 st, 432 st, 411 st. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.30$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.4$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 99.8 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 212.1 [d, $J_{\text{PC}} = 30.4$ Hz, $\text{Fe}(\text{CO})$]. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 194.8$ (s). — MS (EI): $m/z = 380$ [M^+], 352 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 324 [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$].

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{FeO}_2\text{PS}$ (381.0) Ber. C 37.83 H 3.97 Cl 18.61 S 8.42
Gef. C 39.41 H 4.02 Cl 16.98 S 6.93

Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Se})\text{Cl}_2$ (4): Eine Lösung von 0.44 g (1.26 mmol) **2a** in 10 ml THF wird bei Raumtemp. mit 0.0995 g (1.26 mmol) grauem Selen versetzt und 3 d gerührt. Dann wird i. Vak. eingeengt, wieder in THF aufgenommen und vom nicht umgesetzten Selen abfiltriert. Die eingeengte Lösung wird bei -28°C gelagert, wobei 0.20 g (37%) gelbes, kristallines **4** erhalten werden. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2031$ sst cm^{-1} , 1982 sst [$\nu(\text{CO})$], 1268 s, 1207 m, 1157 s, 1079 m, 1031 st, 850 s, 725 s, 612 st, 564 sst, 542 st, 525 st, 502 st, 430 st, 408 st. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.27$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.1$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 99.8 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 212.2 [d, $J_{\text{PC}} = 27.3$ Hz, $\text{Fe}(\text{CO})$]. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 164.7$ (s, $^1J_{\text{PSe}} = 756.4$ Hz). — MS (EI): $m/z = 428$ [M^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{FeO}_2\text{PSe}$ (427.9) Ber. C 33.68 H 3.53 Cl 16.57
Gef. C 33.84 H 3.58 Cl 16.03

Umsetzung von **1a mit C_2Cl_6 im Molverhältnis 1:1:** Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.80 g (1.9 mmol) **1a** in 30 ml *n*-Pentan gibt man 0.45 g (1.9 mmol) festes Hexachlorethan. Die Reaktionslösung lässt man dann innerhalb von 2 h auf Raumtemp. erwärmen, wobei sie sich von Rot nach Dunkelgrün verfärbt. Anschließend werden alle i. Vak. flüchtigen Lösungsbestandteile entfernt. Den schwarzen Rückstand extrahiert man mit *n*-Pentan. Die so erhaltene dunkelgrüne Lösung engt man wieder ein, wobei 0.30 g (57%) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}]_3$ (**8**) als feiner, schwarzer, mikrokristalliner Feststoff anfallen. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1995$ sst cm^{-1} , 1981 sst, 1970 sst, 1952 sst, 1938 sst, 1926 sst [$\nu(\text{CO})$], 1161 s, 1075 s, 1024 m, 801 s, 722 s, 612 s, 575 st, 545 m, 505 m. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.69$ [s, 30 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.77 [s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.7$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 9.8 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 95.2 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 96.0 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 217.2 [d, $J_{\text{PC}} = 17.4$ Hz, $\text{Fe}(\text{CO})$], 218.6 [s, $\text{Fe}(\text{CO})$]. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): AB₂-Spinsystem: $\delta_A = -48.7$, $\delta_B = -25.0$; $J_{AB} = 214$ Hz. — MS (EI): $m/z = 833$ [M^+], 665 [$\text{M}^+ - 6\text{ CO}$]

$\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{Fe}_3\text{O}_6\text{P}_3$ (834.2) Ber. C 51.83 H 5.44 Fe 20.08
Gef. C 50.87 H 5.50 Fe 19.70

Der dunkelbraune Extraktionsrückstand enthält das in *n*-Pentan unlösliche Bicyclo[1.1.0]tetraphosphoran **10**, das sich bisher noch nicht in reiner Form isolieren ließ.

Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FePCl}_2$ (2a**) mit Magnesium:** Zu einer Lösung von 0.63 g (1.8 mmol) **2a** in 10 ml THF gibt man 0.046 g (2.0 mmol) Magnesiumpulver und lässt 12 h röhren. Danach hat sich die Reaktionslösung von Gelborange nach Dunkelbraun verfärbt. Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt neben den Signalen vom Cyclotriphosphoran **3** ein Singulett bei $\delta = 38.8$, das dem Cyclotetraphosphoran $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}]_4$ (**9**) zugeordnet wird. Versuche, diese Verbindung zu isolieren, scheiterten an ihrer ausgeprägten Zersetzungstendenz.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuP}]_3$ (8**, Ru statt Fe):** Eine Lösung von 0.87 g (1.95 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1c**) in 25 ml Pentan wird bei -30°C mit 0.44 g (1.95 mmol) Hexachlorethan versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Danach ist aus der gelben Lösung ein orangeroter Niederschlag ausgesunken, der nach Abkondensieren der flüchtigen Reaktionsbestandteile mit *n*-Pentan extrahiert wird. Aus dem Extrakt erhält man 0.24 g (40%) rotes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuP}]_3$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2006$ sst, 1985 sst, 1944 sst, 1933 sst [$\nu(\text{CO})$], 1262 st, 1159 Sch, 1098 st br, 1074 Sch, 1023 st, 866 s, 801 st, 725 s, 633 s, 594 s, 557 st, 538 st, 514 s, 476 s. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.78$ [s, 30 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.86 [s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 9.8 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 10.1 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 99.5 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 100.1 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 203.8 [s, $\text{Ru}(\text{CO})$], 205.0 [s, $\text{Ru}(\text{CO})$]. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): AB₂-Spinsystem: $\delta_A = -83.7$, $\delta_B = -57.4$; $J_{AB} = 205$ Hz.

$\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{O}_6\text{P}_3\text{Ru}_3$ (969.9) Ber. C 44.58 H 4.68
Gef. C 44.36 H 4.80

CAS-Registry-Nummern

1a: 96013-20-6 / **1b:** 106040-26-0 / **1c:** 97889-65-1 / **2a:** 106755-72-0 / **2b:** 130858-26-3 / **2c:** 130858-27-4 / **2d:** 130858-24-1 / **2e:** 130858-25-2 / **3:** 130858-28-5 / **4:** 130858-29-6 / **8:** 130858-31-0 / **8** (Ru statt Fe): 130858-30-9 / **10:** 130858-32-1 / C_2Cl_6 : 67-72-1 / Br_2 : 7726-95-6 / I_2 : 7553-56-2 / S : 7704-34-9 / Se : 7782-49-2 / Mg : 7439-95-4

- ¹⁾ XXII. Mitteilung: L. Weber, H. Bastian, A. Müller, H. Bögge, *Organometallics*, im Druck.
- ²⁾ L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 110.
- ³⁾ L. Weber, G. Meine, *Chem. Ber.* **120** (1987) 457.
- ⁴⁾ L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **121** (1988) 853.
- ⁵⁾ P. Jutzi, U. Meyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 559.
- ⁶⁾ L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1193.
- ⁷⁾ L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics* **4** (1985) 2097.
- ⁸⁾ Zu Komplexen mit terminalen Dihalogenphosphidoliganden an Rh, Ir siehe: ^{8a)} E. A. V. Ebsworth, N. T. Mc Manus, D. W. H. Raukin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2573. — ^{8b)} E. A. V. Ebsworth, R. O. Gould, N. T. Mc Manus, N. J. Pilkinson, D. W. H. Raukin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2561. — ^{8c)} E. A. V. Ebsworth, N. T. Mc Manus, D. W. H. Raukin, J. D. Whitelock, *Angew. Chem.* **93** (1981) 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 801. — ^{8d)} E. A. V. Ebsworth, R. O. Gould, N. T. Mc Manus, D. W. H. Raukin, M. D. Walkinshaw, J. D. Whitelock, *J. Organomet. Chem.* **249** (1983) 227.
- ⁹⁾ Cr, Mo, W: W. Malisch, R. Alsmann, *Angew. Chem.* **88** (1976) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 769.
- ¹⁰⁾ V. Grossbruchhans, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* **172** (1990) 141.
- ¹¹⁾ Die Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FePCl}_2$ wird in der folgenden Arbeit kurz erwähnt, experimentelle Details aber fehlen: W. Malisch, K. Jörg, E. Gross, M. Schmeusser, P. Meyer, *Phosphorus Sulfur* **26** (1986) 25.
- ¹²⁾ R. Appel, W. Paulen, *Angew. Chem.* **93** (1981) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 869.
- ¹³⁾ L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Niederprüm, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 715.
- ¹⁴⁾ Th. A. van der Knaap, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **244** (1983) 363.
- ¹⁵⁾ O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **78** (1974) C17.
- ¹⁶⁾ E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckenmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **551** (1987) 85.
- ¹⁷⁾ E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 544.
- ¹⁸⁾ A. H. Cowley, P. Knüppel, C. M. Nunn, *Organometallics* **8** (1989) 2490.
- ¹⁹⁾ P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) C5.
- ²⁰⁾ R. Streubel, E. Niecke, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1245.

[325/90]