

Übergangsmetall-substituierte Acylphosphane und Phosphaalkene. 22 [1]**Insertionen von Hexafluoraceton in die PX-Bindung von Metallophosphanen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M—PX}_2$ (M = Fe, Ru; X = Me₃Si, Cl).****Strukturbestimmung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OSiMe}_3)$**

L. Weber*, H. Misiak, H.-G. Stammler und B. Neumann

Bielefeld, Fakultät für Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1994.

Inhaltsübersicht. Die Reaktion der Metallophosphane $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M—P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a**: M = Fe; **1b**: M = Ru) mit Hexafluoraceton (HFA) liefert die Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M—P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OSiMe}_3)$ (**2a, b**). Eliminierungsversuche von Hexamethyldisiloxan unter Ausbildung eines Metallophosphaalkens scheiterten. Bei der säurekatalysierten Hydrolyse von **2a** entsteht die Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P}(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OSiMe}_3)$ (**3**). Hexafluor-

aceton und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—PCl}_2$ (**4**) reagieren zum Metallophosphan $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P}(\text{Cl})\text{—O—C}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}$ (**5**). Konstitution und Konfiguration der Verbindungen (**2–5**) wurden durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten (IR, ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F-, ²⁹Si-, ³¹P-NMR sowie MS) ermittelt. Von **2a** wurde zudem eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Transition Metal-substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes. 22.**Insertions of Hexafluoroacetone into the PX-Bond of Metallophosphanes** **$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M—PX}_2$ (M = Fe, Ru; X = Me₃Si, Cl).****Structure Determination of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OSiMe}_3)$**

Abstract. Reaction of the metallophosphanes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M—P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a**: M = Fe; **1b**: M = Ru) with hexafluoroacetone (HFA) afforded the complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M—P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OSiMe}_3)$ (**2a, b**). The attempted synthesis of a metallophosphaalkene from **2a** by thermal elimination of hexamethyldisiloxane failed. The acid catalyzed hydrolysis of **2a** afforded compound $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P}(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OSiMe}_3)$ (**3**).

Hexafluoroacetone and $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—PCl}_2$ (**4**) under-

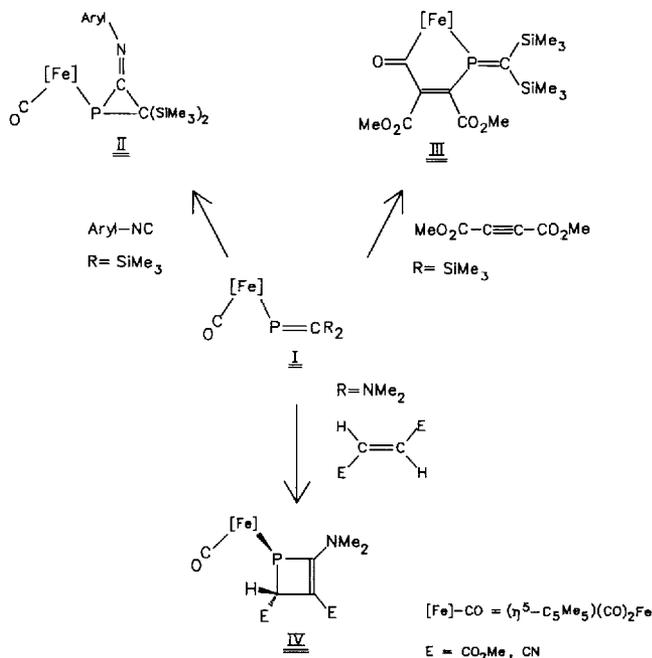
went reaction to give the metallochlorophosphan $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P}(\text{Cl})\text{—O—C}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}$ (**5**). Constitutions and configurations of the compounds (**2–5**) were established by elemental analyses and spectroscopic data (IR, ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F-, ²⁹Si-, ³¹P-NMR, MS). The molecular structure of **2a** was determined by x-ray diffraction analysis.

Keywords: Metallophosphaalkenes, hexafluoroacetone, metallo-disilyl phosphanes

Einleitung

Metallophosphaalkene $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{M—P=CR}_2$ **I** [2] sind polyfunktionelle Verbindungen mit einer Reihe von reaktiven Zentren, an denen chemische Transformationen wie z. B. Cycloadditionen erfolgen können (Schema 1). So liefert die Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P=C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Arylisocyaniden Imino-

methylenphosphirane **II** [3], und mit Acetylendicarbonsäure-diestern 1-Metalla-2-phosphacyclopentenone **III** [4]. P-metallierte 1,2-Dihydrophosphete **IV** entstehen aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P=C}(\text{NMe}_2)_2$ und Fumarsäuredinitril sowie Fumarsäureestern [5].



Schema 1

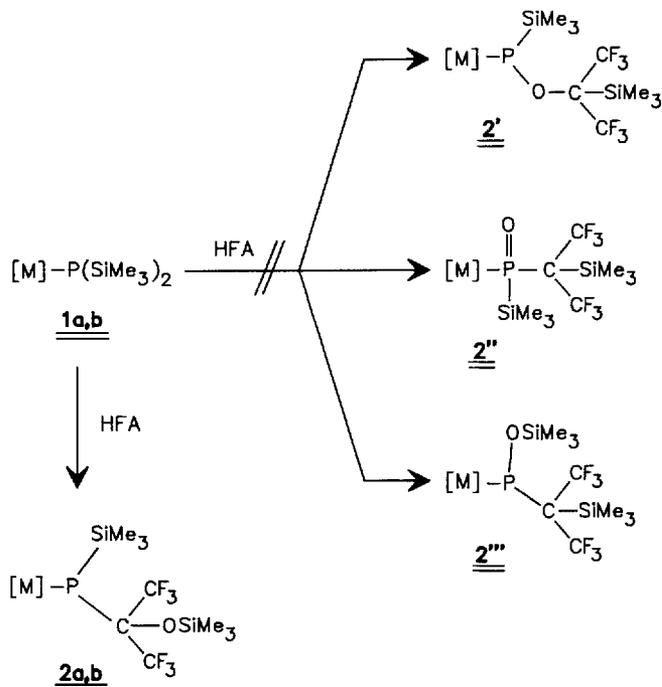
Da der Verlauf solcher Prozesse empfindlich von der Natur der Liganden an der P=C-Bindung gesteuert wird, war es von Interesse, P-Metallophosphaalkene mit CF₃-Substituenten am Methylenkohlenstoff in unsere Untersuchungen mit einzubeziehen. Metallfreie fluorierte Phosphaalkene wurden von *Grobe* et al. studiert [6]. Prinzipiell sollte die Kondensation von Metallodisilylphosphanen [M]—P(SiMe₃)₂ mit Hexafluoraceton (HFA) [7] unter Freisetzung des thermodynamisch stabilen Hexamethyldisiloxans zu Verbindungen des Typs [M]—P=C(CF₃)₂ führen.

Ergebnisse

Äquimolare Mengen an $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a**: M = Fe [8]; **1b**: M = Ru [9]) und HFA reagieren in Pentan bei Raumtemperatur zu den Phosphidokomplexen $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OSiMe}_3)$ (**2a, b**) (79 bzw. 62 % Ausbeute).

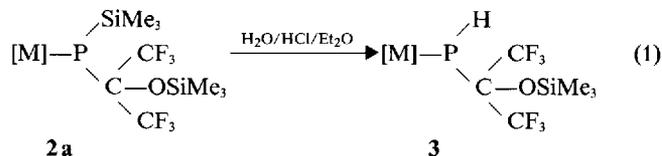
Die Reaktion verläuft chemospezifisch unter P—C-Bindungsbildung. Isomere des Typs $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{SiMe}_3)$ (**2'**) oder deren Umlagerungsprodukte **2''** bzw. **2'''** werden nicht beobachtet (Schema 2). Dies steht im Gegensatz zur Umsetzung von Ph₂PSiMe₃ mit HFA, wo ein nicht trennbares Gemisch von Ph₂P—C(CF₃)₂(OSiMe₃), Ph₂P—OC(CF₃)₂(SiMe₃) bzw. Ph₂(O)C(CF₃)₂(SiMe₃) erhalten wurde [10].

Die Insertion eines zweiten Moleküls HFA in die P—Si-Bindung von **2a, b** unterbleibt. Versuche, aus **2a** intramolekular Hexamethyldisiloxan unter Bildung des Metallophosphaalkens $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ abzuspalten, miß-

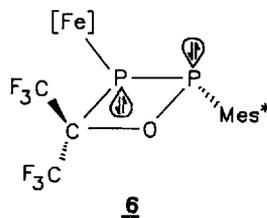


Schema 2

langen. Bei Sublimationsversuchen (100 °C, 10⁻³ Torr) entstand lediglich $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OSiMe}_3)$ (**3**). Möglicherweise sind Spuren von Feuchtigkeit für die Bildung dieses Hydrolyseproduktes verantwortlich. Bei der gezielten Hydrolyse von **1a** mit wäßriger Salzsäure, die in Ether bis zur Sättigung gelöst wurde, entsteht luftstabil **3** in 84% Ausbeute.



Konstitution und Konfiguration der Phosphidokomplexe **2a, b** und **3** werden aus Elementaranalysen und Spektren hergeleitet. Das ³¹P{¹H}NMR-Spektrum von **2a** zeigt ein 13-Liniensignal bei δ = -15,6 ppm, das von einem AX₃X₃'-Spinsystem mit ³J_{PF}-Kopplungen von 14,4 und 4,8 Hz verursacht wird. Die größere Kopplung rührt von den Fluoratomen der CF₃-Gruppe her, die dem freien Elektronenpaar am Phosphor benachbart ist. Die J_{PF}-Kopplungen sind mit jenen, die die Resonanz des metallierten Phosphoratoms in **6** [11] aufweist (³J_{PF} = 26,3; 5,9 Hz) vergleichbar und unterstreichen die P—C(CF₃)₂-Verknüpfung in **2**.



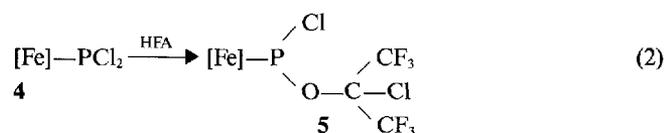
Der ^{31}P -Kern von **2b** absorbiert als Multiplett bei $\delta = -26,9$ ppm.

Im Vergleich zu den Edukten **1a** ($\delta^{31}\text{P} = -216,8$ ppm) und **1b** ($\delta^{31}\text{P} = -219,9$ ppm) sind die Signale von **2a** und **2b** kräftig zu tiefem Feld verschoben ($\Delta\delta = 201,2$ bzw. $193,0$ ppm). Die beiden magnetisch verschiedenen CF_3 -Reste in den Komplexen geben in den $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu zwei Signalgruppen bei $\delta = -66,88$ und $-68,25$ ppm (**2a**) bzw. $\delta = -66,81$ und $-68,56$ ppm (**2b**) Anlaß. Singulettts bei $\delta = 0,34$ bzw. $0,36$ ppm in den ^1H -NMR-Spektren von **2a** bzw. **2b** werden von den Me_3SiO -Gruppen hervorgerufen, während die Protonen der Me_3SiP -Reste als Dubletts bei $0,50$ ppm ($^3J_{\text{PH}} = 4,2$ bzw. $4,8$ Hz) auftreten. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum absorbiert das P-gebundene Siliciumatom als Dublett bei $\delta = 7,78$ ppm ($^1J_{\text{PSi}} = 55,8$ Hz). Demgegenüber wird für die Me_3SiO -Gruppe nur ein Singulett bei $\delta = 18,8$ (**2a**) bzw. $18,5$ (**2b**) beobachtet. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a, b** sind die ^{13}C -Kerne des HFA-Bausteins nicht zu lokalisieren. Für die $\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe in **2a** wird aufgrund von $^2J_{\text{PC}^-}$ ($13,3$ Hz) und $^5J_{\text{PF}}$ -Kopplungen ($1,3$ Hz) ein Dublett von Septetts beobachtet. Die Präsenz eines asymmetrisch substituierten Phosphoratoms ist mit zwei chemisch und magnetisch verschiedenen CO-Liganden in **2a, b** vereinbar, die als Dubletts bei $\delta = 218,2$ ($^2J_{\text{PC}} = 1,0$ Hz) und $217,2$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz) (**2a**) bzw. als Singulettts bei $\delta = 204,3$ und $202,9$ ppm (**2b**) beobachtet werden. Ihre Lage unterscheidet sich damit nur unwesentlich von jener der $^{13}\text{C}-(\text{CO})$ -Resonanzen in **1a** ($\delta = 218,5$ (s) ppm) und **1b** ($\delta = 204,5$ (s) ppm).

Aus der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-Spektren von **2a** ($2006, 1960\text{ cm}^{-1}$), **2b** ($2023, 1965\text{ cm}^{-1}$) und der Edukte **1a** ($1990, 1945\text{ cm}^{-1}$) sowie **1b** ($2010, 1953\text{ cm}^{-1}$) (alle Spektren von Lösungen in Aliphaten) ist ersichtlich, daß die $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ -Funktion im Vergleich zum $\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OSiMe}_3)$ -Liganden die größere Donorkapazität besitzt.

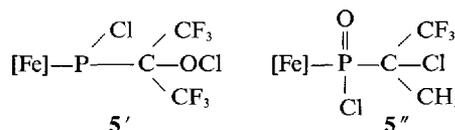
Die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Hydrolyseproduktes **3** treten im IR-Spektrum ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ -Lösung) bei noch kürzeren Wellen auf ($\nu(\text{CO}) = 2011$ sst, 1964 sst cm^{-1}). Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung wird für die PH-Funktion ein Dublett von Multipletts bei $\delta = 3,52$ ($^1J_{\text{PH}} = 169,0$ Hz) beobachtet. Der ^{31}P -Kern ist relativ zu **2a** deutlich entschirmt ($\Delta\delta = 14,4$ ppm). Die übrigen spektroskopischen Daten sind mit denen von **2a** gut vergleichbar und legen nahe, daß mit der Hydrolyse keine Umlagerung des Ligandengerüsts einhergegangen ist.

Desweiteren haben wir das Metallodichlorphosphan ($(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FePCL}_2$ (**4**) [12] mit HFA unter analogen Bedingungen umgesetzt und dabei Verbindung **5** als mikrokristallines hellgelbes Pulver erhalten.



$[\text{Fe}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$

Auch hier lassen sich Konstitution und Konfiguration aus den Spektren und der Elementaranalyse herleiten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** findet sich ein Singulett bei $\delta = 228,7$ ppm, welches relativ zur Resonanz von **4** ($\delta = 475,3$ ppm) kräftig zu hohem Feld verschoben wurde. Die Abwesenheit von PF-Kopplungen sind mit alternativen Strukturen wie **5'** und **5''** nicht vereinbar.



Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Quartetts bei $\delta = -71,6$ und $-71,9$ ppm ($^4J_{\text{FF}} = 6,2$ Hz) beobachtet. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome des HFA-Bausteins sind im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** nicht auffindbar. Die beiden CO-Liganden absorbieren als Singulettts ($\delta = 213,4; 212,4$ ppm) bei vergleichbarem Feld wie im Edukt ($\delta = 213,7$ (s)). Im IR-Spektrum von **5** (Nujol) ordnen wir die intensiven Banden bei 2034 und 1973 cm^{-1} der Gleich- und Gegentaktsschwingung der beiden CO-Liganden zu.

Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Halogenphosphanen zu HFA sind selten. *Lustig* und *Hill* berichteten über die Insertion von HFA in die P—Br- bzw. P—I-Bindung von F_2PX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) wobei Gleichgewichtsgemische von $\text{F}_2\text{P}-\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{X})$ gebildet wurden [12].

Röntgenstrukturanalyse von **2a**

Zur vollständigen Charakterisierung der HFA-Insertionsprodukte wurde eine Röntgenstrukturanalyse an **2a** durchgeführt (Tab. 1–3, Abb. 1). Einkristalle der Verbindung wurden aus einer Pentanlösung bei -30°C gezüchtet.

Das Molekül hat eine verzerrte dreibeinige „piano-stool-Struktur“ aus den Winkeln $\text{P}(1)-\text{Fe}(1)-\text{C}(11) = 98,7(3)^\circ$, $\text{P}(1)-\text{Fe}(1)-\text{C}(12) = 92,9(3)^\circ$, $\text{C}(11)-\text{Fe}(1)-\text{C}(12) = 92,8(4)^\circ$ und den $\text{Fe}-\text{C}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ -Abständen, die von $2,094(7)$ bis $2,189(8)$ Å variieren. Zwei „Beine“ werden durch terminale nahezu lineare CO-Gruppen ($\text{Fe}(1)-\text{C}(11)-\text{O}(1) = 172,8(7)^\circ$; $\text{Fe}(1)-\text{C}(12)-\text{O}(2) = 172,1(7)^\circ$) gebildet.

Der interessanteste Teil des Moleküls ist der [(1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-trimethylsilyloxy)-2-propyl]trimethylsilylphosphido-Ligand, der mit dem Eisen über eine Fe—P-Einfachbindung von $2,363(3)$ Å verknüpft ist. Gewöhnlich fallen Fe—P-Bindungen in niedervalenten Carbonylisenkomplexen in den Bereich von $2,08$ bis $2,37$ Å [14]. Das P-Atom ist dabei verzerrt trigonal-bipyramidal konfiguriert. Hierbei ist der Winkel $\text{Fe}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(16)$ mit $119,0(2)^\circ$ deutlich größer als Winkel $\text{Fe}(1)-\text{P}(1)-\text{Si}(1)$ ($111,2(1)^\circ$) oder $\text{Si}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(16)$ ($103,3(3)^\circ$). Hierfür sind sicherlich Abstoßungseffekte zwischen dem $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Baustein und der $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppierung verantwortlich. Im Einklang

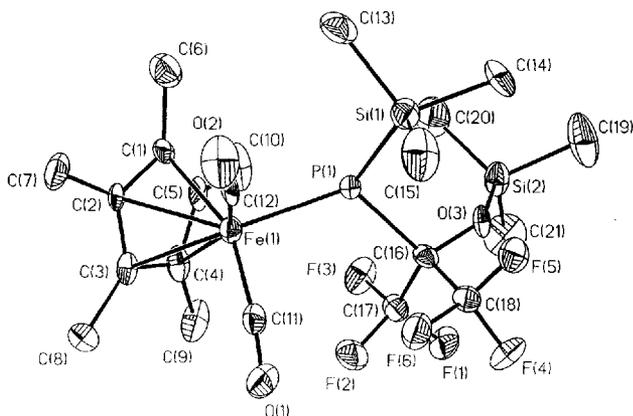
Tabelle 1 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallanalyse von **2a**

Emp. Formel, Molmasse/a. u.	$C_{21}H_{33}F_6FeO_3PSi_2$; 590,47
Kristallgröße/mm ³	0,1 × 0,35 × 0,5
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten/Å bzw. °	a = 16,028(11) b = 10,095(7) c = 17,303(10) $\beta = 99,25(5)$
Zellvolumen/Å ³	2763(3)
Z	4
$d_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,419
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	0,746
Diffraktometer	Siemens P2 ₁ , Graphit-monochromator MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Scan-Typ	ω
Meßtemperatur/K	176
Meßbereich/°	$3,0 \leq 2\theta \leq 50,0$
gemessene Reflexe	5085
davon symmetrieunabhängig	4898
davon beobachtet	2480 ($F_0 > 4,0\sigma(F_0)$)
Zahl der verfeinerten Parameter	307
R	0,068
R _w	0,047
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0,56

Strukturlösung und -verfeinerung nach direkten Methoden mit dem Programmpaket Siemens SHELXTL PLUS (VMS), alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop mittels full-matrix least-square Verfahren verfeinert, Wasserstoffatome an berechneten Positionen.

hiermit wird ein im Vergleich zum Standardwert von ca. 1,85 Å [15] stark aufgeweiteter P—C-Abstand von 1,933(8) Å gemessen.

Eine Newman-Projektion von **2a** (Abb. 2) in Richtung auf die C(16)—P(1)-Bindung (A) zeigt, die gestaffelte Anordnung der Substituenten wobei das freie Elektronenpaar am Phosphor stereochemisch aktiv ist und zwischen die Me₃SiO- und C(17)F₃-Gruppen weist.

**Abb. 1** Molekülstruktur von **2a** im Kristall

Ein entsprechender Blick in Richtung der Fe—P(1)-Bindung (B) läßt die Nachbarschaft des freien Elektronenpaares zur Mitte des C₅Me₅-Ringliganden erkennen. Dabei kommen die Carbonylgruppe C(12)—O(2) und die P(1)—Si(1)-Bindung zur Deckung (Si(1)—P(1)—Fe(1)—C(12) = $-2,4^\circ$).

Tabelle 2 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **2a**:

Atom	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	3376(1)	1672(1)	745(1)	22(1)
P(1)	2455(1)	-141(2)	798(1)	20(1)
Si(1)	2600(2)	-1665(3)	-134(1)	29(1)
Si(2)	817(2)	-2005(2)	1691(2)	36(1)
F(1)	2456(3)	-918(4)	3117(2)	46(2)
F(2)	3314(3)	362(5)	2654(3)	48(2)
F(3)	1967(3)	642(4)	2334(3)	46(2)
F(4)	3423(3)	-2674(5)	2630(3)	48(2)
F(5)	3211(3)	-3172(4)	1413(3)	38(2)
F(6)	4051(3)	-1573(5)	1833(3)	45(2)
O(1)	4808(4)	927(6)	1921(4)	57(3)
O(2)	4181(4)	632(6)	-511(4)	47(3)
O(3)	1852(3)	-2032(4)	1716(3)	25(2)
C(1)	2579(5)	3078(7)	68(5)	26(3)
C(2)	3446(5)	3499(7)	175(4)	20(3)
C(3)	3714(5)	3650(7)	988(5)	28(3)
C(4)	3003(5)	3351(8)	1385(5)	30(3)
C(5)	2313(5)	3009(7)	802(5)	32(3)
C(6)	2019(5)	2901(8)	-721(5)	49(4)
C(7)	3959(5)	3820(7)	-458(4)	36(3)
C(8)	4569(5)	4179(8)	1384(4)	39(3)
C(9)	3008(6)	3538(8)	2244(4)	51(4)
C(10)	1411(5)	2767(8)	916(5)	50(4)
C(11)	4214(6)	1150(8)	1465(5)	32(3)
C(12)	3825(5)	970(8)	-10(5)	25(3)
C(13)	2224(5)	-747(8)	-1071(4)	40(3)
C(14)	1841(5)	-3088(8)	-115(4)	40(3)
C(15)	3690(5)	-2374(8)	-157(5)	49(4)
C(16)	2559(5)	-1184(8)	1745(4)	23(3)
C(17)	2576(6)	-279(9)	2463(5)	33(4)
C(18)	3309(5)	-2167(9)	1910(5)	30(3)
C(19)	482(6)	-3726(8)	1413(6)	68(5)
C(20)	268(5)	-772(8)	1001(5)	65(4)
C(21)	545(5)	-1710(10)	2677(5)	68(5)

U_{eq} , definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

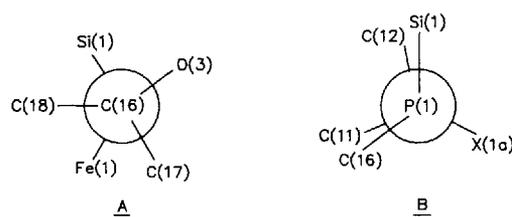
**Abb. 2** Newman-Projektionen von **2a** in Richtung der C(16)—P(1)-Bindung (A) sowie in Richtung der P(1)—Fe(1)-Bindung (B)

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Torsionswinkel (°) für **2a**

Fe(1)—P(1)	2,363(3)	Fe(1)—C(1)	2,131(7)
Fe(1)—C(2)	2,104(8)	Fe(1)—C(3)	2,094(7)
Fe(1)—C(4)	2,161(9)	Fe(1)—C(5)	2,189(8)
Fe(1)—C(11)	1,758(8)	Fe(1)—C(12)	1,740(9)
P(1)—Si(1)	2,267(4)	P(1)—C(16)	1,933(8)
Si(1)—C(13)	1,880(7)	Si(1)—C(14)	1,886(8)
Si(1)—C(15)	1,895(9)	Si(2)—O(3)	1,653(6)
Si(2)—C(19)	1,859(8)	Si(2)—C(20)	1,846(9)
C(16)—C(18)	1,550(11)	C(16)—C(17)	1,539(11)
Si(2)—C(21)	1,851(9)		
P(1)—Fe(1)—C(11)	98,7(3)	C(11)—Fe(1)—C(12)	92,8(4)
P(1)—Fe(1)—C(12)	92,9(3)	Fe(1)—P(1)—C(16)	119,0(2)
Si(1)—P(1)—C(16)	103,3(3)	P(1)—Si(1)—C(13)	102,9(3)
P(1)—Si(1)—C(14)	111,3(3)	C(13)—Si(1)—C(14)	105,8(3)
P(1)—Si(1)—C(15)	118,1(3)	C(13)—Si(1)—C(15)	109,7(4)
C(14)—Si(1)—C(15)	108,2(4)	O(3)—Si(2)—C(19)	103,8(3)
O(3)—Si(2)—C(20)	113,6(3)	C(19)—Si(2)—C(20)	112,1(4)
O(3)—Si(2)—C(21)	111,2(3)	C(19)—Si(2)—C(21)	106,7(5)
C(20)—Si(2)—C(21)	109,2(4)	Si(2)—O(3)—C(16)	141,7(5)
Fe(1)—C(11)—O(1)	172,8(7)	Fe(1)—C(12)—O(2)	172,1(7)
P(1)—C(16)—O(3)	109,9(4)	P(1)—C(16)—C(17)	110,5(5)
O(3)—C(16)—C(17)	107,4(6)	P(1)—C(16)—C(18)	117,6(6)
O(3)—C(16)—C(18)	102,2(6)	C(17)—C(16)—C(18)	108,6(6)
Fe(1)—P(1)—Si(1)	111,2(1)	Fe(1)—C(1)—C(2)	69,2(4)

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N₂ in N₂-gesättigten, absolut wasserfreien Solventien: (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ (**1a**) [8], (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂RuP(SiMe₃)₂ (**1b**) [9] und (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Fe—PCL₂ (**4**) [12] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Hexafluoraceton (HFA) wurde gekauft (Aldrich).

IR: Mattson Polaris FT-IR/Atari 1040 STF; ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F-, ²⁹Si-, und ³¹P-NMR: Bruker AC 100F und AM 300; Massenspektren: Finnigan MAT 711 (EI-Mode, 70 eV Ionisierungsenergie, Direktinlaßsystem).

Wenn nicht anders vermerkt, wurden die NMR-Spektren in C₆D₆ bei Raumtemperatur vermessen (¹H, ¹³C, und ²⁹Si gegen TMS-Standard, ¹⁹F gegen CFCl₃-Standard, ³¹P-NMR gegen 85% H₃PO₄-Standard).

Darstellung von

(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Fe—P(SiMe₃)C(OSiMe₃)(CF₃)₂ (**2a**)

1,00 g (2,36 mmol) (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂FeP(SiMe₃)₂ (**1a**) werden bei 20 °C in 10 ml Pentan gelöst. Mit Hilfe einer Kanüle werden über ein Septum 58,0 ml (2,41 mmol) gasförmiges HFA in den Gasraum des Kolbens eingebracht. Man rührt 2 h bei 20 °C, wobei sich die Rotfärbung der Lösung etwas aufhellt. Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, der feste rote Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat auf ca. 5 ml eingengt und 24 h bei -30 °C gelagert. Nach Abhebern der überstehenden Lösung und Trocknen im Vakuum erhält man (**2a**) in Form tieferer hydrolyseempfindlicher Kristalle vom Schmelzpunkt 54 °C.

Ausbeute: 1,11 g (79%).

IR (Nujol): ν = 2006 sst [ν (CO)], 1954 sst [ν (CO)], 1256 st, 1214 st, 1190 sst, 1121 m, 1073 m, 1030 m, 934 s, 889 s, 868 Sch,

846 st, 631 s, 585 m, 570 s, 542 s, 509 s cm⁻¹. IR (Pentan): ν (CO) = 2006 sst, 1960 sst cm⁻¹. ¹H-NMR: δ = 1,41 (s, 15H, C₅Me₅), 0,34 (s, 9H, OSiMe₃), 0,50 (d, ³J_{PH} = 4,2 Hz, 9H, P(SiMe₃)). ¹³C{¹H}NMR: δ = 2,5 (s, OSi(CH₃)₃); 3,85 (d sept, ²J_{PC} = 13,3; ³J_{FC} = 1,3 Hz, PSi(CH₃)₃); 9,1 (d, ³J_{PC} = 8,1 Hz, C₅(CH₃)₅), 97,3 (d, ²J_{PC} = 1,1 Hz, C₅Me₅), 217,2 (d, ²J_{PC} = 1,4 Hz, FeCO), 218,2 (d, ²J_{PC} = 1,0 Hz, FeCO). ¹⁹F{¹H}NMR: δ = -66,88 (m, 3F, CF₃), -68,25 (m, 3F, CF₃). ²⁹Si{¹H}NMR: δ = 7,78 (d, ¹J_{PSi} = 55,8 Hz, 1Si, P—Si); 18,8 (s, 1Si, OSi). ³¹P{¹H}NMR(n-Pentan): δ = -15,64 (qqm, ³J_{FF} = 4,8; 14,4 Hz). MS(EI): m/z = 590 (M⁺), 534 (M⁺-2CO), 247 ((C₅Me₅)(CO)₂Fe⁺).

C₂₁H₃₃F₆FeO₃PSi₂ (590,47): Ber. C 42,72 (gef. 42,75), H 5,63 (5,83)%.
 Darstellung von

Darstellung von

(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Ru—P(SiMe₃)C(OSiMe₃)(CF₃)₂ (**2b**):

Wie oben beschrieben wird eine Lösung von 0,50 g (1,06 mmol) (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂RuP(SiMe₃)₂ (**1b**) in 10 ml Pentan mit 26,0 ml (1,08 mmol) gasförmigem HFA versetzt. Es wird 3 h bei 20 °C gerührt, wobei sich die Gelbfärbung der Lösung vertieft. Man arbeitet analog zur Präparation von **2a** auf, wobei man 0,42 g (62%) **2b** in Form leuchtend gelber hydrolyseempfindlicher Kristalle erhält (Schmp. 83 °C).

IR(Nujol): ν = 2020 sst [ν (CO)], 1964 sst [ν (CO)], 1264 sst, 1213 st, 1191 st, 1132 st, 1073 m, 1030 m, 934 m, 890 m, 869 Sch, 758 m, 686 s, 627 s, 563 m, 537 s, 499 s cm⁻¹. IR(n-Decan): ν (CO) = 2023 sst, 1965 sst cm⁻¹. ¹H-NMR: δ = 0,36 (s, 9H, OSiMe₃), 0,50 (d, ³J_{PH} = 4,8 Hz, 9H, PSiMe₃), 1,50 (s, 15H, C₅Me₅). ¹³C{¹H}NMR: δ = 2,5 (d, ⁴J_{FC} = 1,2 Hz, OSiMe₃), 3,9 (d, ²J_{PC} = 13,9 Hz, PSiMe₃), 9,5 (d, ³J_{PC} = 6,4 Hz, C₅(CH₃)₅), 101,1 (d, ²J_{PC} = 0,7 Hz, C₅(CH₃)₅), 202,9 (s, CO), 204,3 (s, CO). ¹⁹F{¹H}NMR: δ = -66,81 (m, CF₃), -68,56 (m, CF₃). ²⁹Si{¹H}NMR: δ = 7,34 (d, ¹J_{PSi} = 52,2 Hz, PSi), 18,48 (s, OSi). ³¹P{¹H}NMR: δ = -26,9 (m). MS: m/z = 636 (M⁺), 608 (M⁺-CO), 580 (M⁺-2CO), 264 (C₅Me₅(CO)Ru⁺), 236 (C₅Me₅Ru⁺), 73 (SiMe₃⁺). C₂₁H₃₃F₆O₃PRuSi₂ (635,69): Ber. C 39,68 (gef. 39,59), H 5,23 (5,21)%.
 Darstellung von (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂FeP(H)C(OSiMe₃)(CF₃)₂ (**3**):

Zu einer Lösung von 1,50 g (2,54 mmol) **2a** in 60 ml Ether tropft man langsam Diethylether, der vorher mit verdünnter, wäßriger Salzsäure gesättigt wurde. Hierbei schlägt die Farbe von rot nach gelb um. Die Zugabe der Säure wird abgebrochen, wenn sich der Farbton des Reaktionsgemisches nicht mehr verändert. Dann engt man zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in 40 ml Pentan auf. Nach dem Filtrieren wird die klare Lösung auf ca. 15 ml konzentriert und eine Woche bei -30 °C gelagert. Hierbei bilden sich 1,10 g (84%) gelbes kristallines **3** vom Schmelzpunkt 59 °C.

IR(n-Pentan): ν = 2403 s [ν (PH)], 2011 st [ν (CO)], 1964 st [ν (CO)], 1264 m, 1138 m, 909 s, 862 st, 765 m, 733 sst cm⁻¹. ¹H-NMR: δ = 0,36 (s, 9H, SiMe₃), 1,32 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 3,52 (d, ¹J_{PH} = 169,0 Hz, 1H, PH). ¹³C{¹H}NMR: δ = 2,2 (s, Si(CH₃)₃), 8,7 (d, ³J_{PC} = 7,6 Hz, C₅(CH₃)₅), 96,0 (s, C₅(CH₃)₅), 216,4 (s, CO), 217,3 (s, CO). ¹⁹F{¹H}NMR: δ = -70,0 (q, ⁴J_{PF} = 8,7 Hz, 3F, CF₃), -71,4 (q, ⁴J_{PF} = 8,7 Hz, 3F, CF₃). ²⁹Si{¹H}NMR: δ = 19,2 (s). ³¹P{¹H}NMR(Aceton): δ = -2,21 (dm, ¹J_{PH} = 169,0 Hz). MS: m/z = 518 (M⁺), 490 (M⁺-CO), 462 (M⁺-2CO), 73 (SiMe₃⁺), 28 (CO⁺).

C₁₈H₂₅F₆FeO₃PSi (518,29): Ber. C 41,72 (gef. 40,69), H 4,86 (4,16)%.
 Darstellung von

Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})\text{OC}(\text{Cl})(\text{CF}_3)_2$ (5**):**

Eine Lösung von 1,00 g (2,87 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}\text{Cl}_2$ (**4**) in 50 ml Methylcyclohexan werden mit 100 ml (4,17 mmol) an gasförmigem HFA versetzt und 3 h bei 20 °C gerührt. Nach dem Filtrieren wird die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und 18 h bei -30 °C gelagert. Hierbei erhält man 1,05 g (71%) **5** als hellgelbes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 100 °C (Zers.).

IR(Nujol): $\nu = 2034\text{st} [\nu(\text{CO})]$, 1996Sch, 1973sst $[\nu(\text{CO})]$, 1279m, 1219st, 1202st, 1101st, 1085Sch, 1027m, 844m, 806m, 631m, 567m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1,76$ (d, $^4J_{\text{FH}} = 2,4$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$: $\delta = 9,3$ (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 98,5 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 212,4 (s, CO), 213,4 (s, CO). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$: $\delta = -71,6$ (q, $^4J_{\text{FF}} = 6,2$ Hz, 3F, CF_3), $-71,9$ (q, $^4J_{\text{FP}} = 6,2$ Hz, 3F, CF_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$: $\delta = 228,7$ (s). MS: $m/z = 247$ ($(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2^+$), 219 ($(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})^+$), 191 ($(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}^+$), 166 (HFA^+), 69 (CF_3^+). $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{FeO}_3\text{P}$ (515,0): Ber. C 34,98 (gef. 34,87), H 2,94 (3,32)%.

Literatur

- [1] 21. Mitteilung: L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stammler und B. Neumann, Chem. Ber., im Druck
 [2] L. Weber, K. Reizig und M. Frebel, Chem. Ber. **119** (1986) 1857; E. Niecke, H.-J. Metternich, M. Nieger, D. Gudat, P. Wenderoth, W. Malisch, C. Hahner und W. Reich, Chem. Ber. **126** (1993) 1299
 [3] L. Weber, A. Rühlicke, H.-G. Stammler, B. Neumann, Organometallics **12** (1993) 4653
 [4] L. Weber, A. Rühlicke, J. Organomet. Chem. **470** (1994) C1
 [5] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, V. D. Romanenko, Z. Naturforsch. **48b** (1993) 1784

- [6] J. Grobe, D. Le Van, S. Martin, J. Szameitat, Z. Naturforsch. **47b** (1992) 321 und hierin zitierte Lit.
 [7] Übersicht zur anorganischen Chemie von HFA: M. Witt, K. S. Dhathathreyan, H. W. Roesky, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **30** (1986) 223
 [8] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, Chem. Ber. **118** (1985) 1193
 [9] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, Organometallics **4** (1985) 2097
 [10] E. W. Abel, I. H. Sabherwal, J. Chem. Soc. A **1968**, 1105
 [11] L. Weber, S. Buchwald, D. Lentz, D. Preugschat, H.-G. Stammler, B. Neumann, Organometallics **11** (1992) 2351
 [12] L. Weber, U. Sonnenberg, Chem. Ber. **124** (1991) 725
 [13] M. Lustig, W. E. Hill, Inorg. Chem. **6** (1967) 1448
 [14] K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek, L. Zsolnai, Angew. Chem. **96** (1984) 708; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **23** (1984) 739; R. Lal De, H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. **B41** (1986) 273; A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulsky, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 2553; G. D. Williams, G. J. Geoffroy, R. R. Whittle, A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 725; L. Weber, M. Frebel, R. Boese, New J. Chem. **13** (1989) 303
 [15] D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, S. 393, Elsevier Scient. Publ. Comp. Amsterdam 1974

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. L. Weber
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 100131
 D-33501 Bielefeld