

Synthese und Struktur von η^1 -2,4-Diaza-3-phosphapenta-1,4-dien-3-yl-Komplexen des Eisens und Rutheniums

Synthesis and Structure of η^1 -2,4-Diaza-3-phosphapenta-1,4-dien-3-yl Complexes of Iron and Ruthenium

Lothar Weber*, Uwe Sonnenberg, H. G. Stammler und Beate Neumann
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

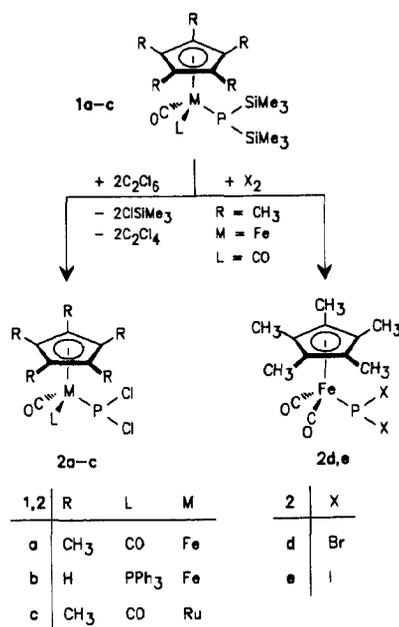
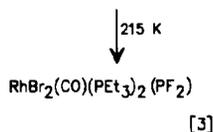
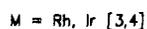
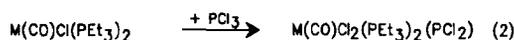
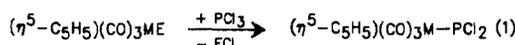
Herrn Prof. Dr. Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 714–718 (1991); eingegangen am 27. November 1990

Diazaphosphapentadienyl Complex, Iron, Ruthenium, X-Ray

The dichlorophosphido complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M-PCl}_2$ (**2a**: M = Fe; **2c**: M = Ru) react with two equivalents of $\text{Ph}_2\text{C=NSiMe}_3$ to yield the first η^1 -2,4-diaza-3-phosphapenta-1,4-dien-3-yl complexes (**4a,c**). Intermediates $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M-P(Cl)(N=CPh}_2)$ (**3a,c**) are detected by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy, the preparation of pure **3a**, however, failed. The products **4a,c** have been characterized by elemental analysis as well as spectroscopic data (IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, MS). The molecular structure of **4a** has been elucidated by single X-ray analysis.

Von monomeren metallfunktionalisierten Dihalogenphosphanen gibt es bisher nur wenige Vertreter, die gemäß den Gl. (1–3) darstellbar sind.



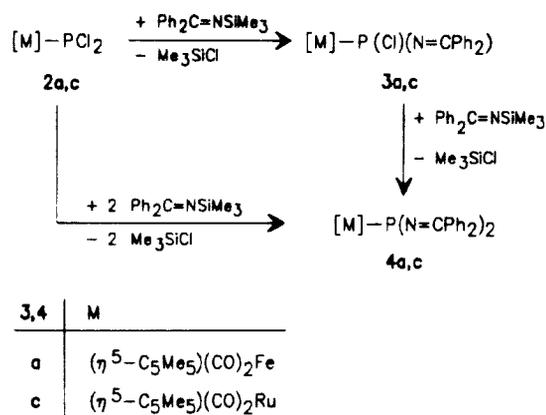
Wir berichteten kürzlich über die Halogenierung von Disilylphosphido-Komplexen des Eisens und Rutheniums mit C_2Cl_6 bzw. Br_2 und I_2 [5].

Die Dihalogenmetallophosphane **2a–e** sind polyfunktionelle Moleküle, für deren chemische Eigenschaften wir uns näher interessiert haben. **2a** wird bei der Behandlung mit Schwefel bzw. grauem

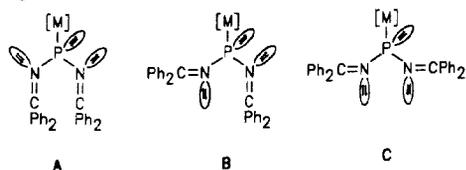
Selen leicht in das entsprechende $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P(E)Cl}_2$ (E = S, Se) überführt [5].

Die Umsetzung von **2a** mit **1a** liefert statt des gesuchten Diphosphens $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}]_2$ lediglich ein Gemisch aus dem Cyclotriphosphan $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}]_3$ und dem Bicyclotetra-phosphan $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}]_2\text{P}_2$ [5]. Wir berichten hier nun über die Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M-PCl}_2$ (**2a**: M = Fe; **2c**: M = Ru) mit $\text{Ph}_2\text{C=NSiMe}_3$ [6].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Lothar Weber.



Die Dichlorphosphido-Komplexe **2a** und **2c** reagieren mit der doppelt molaren Menge $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ zu den roten Verbindungen **4a** und **4c**. Die Primärprodukte **3a** und **3c** lassen sich in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung als Singulets bei $\delta = 225,4$ (**3a**) bzw. $\delta = 192,7$ (**3b**) beobachten. Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen an **2a** und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ wurde verunreinigtes **3a** als orangefarbener Feststoff erhalten. Bei Reinigungsversuchen hat sich diese Substanz jedoch zersetzt. Die Komplexe **4a** und **4c** sind rote diamagnetische, kristalline, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe, die sich in THF und aromatischen Kohlenwasserstoffen gut, in Diethylether mäßig und in gesättigten Kohlenwasserstoffen schlecht lösen. Sie tragen den neuartigen η^1 -2,4-Diaza-3-phospha-1,4-dien-3-yl-Liganden. Ihre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind durch Singulets bei $\delta = 157,8$ (**4a**) und $138,5$ (**4b**) gekennzeichnet. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren finden sich für die an den Stickstoff doppelt gebundenen Kohlenstoffatome Singulets bei $\delta = 162,35$ (**4a**) und $160,90$ (**4b**). Dies deutet auf eine symmetrische Ligandanordnung wie in den Formeln A oder C auf der NMR-Zeitskala hin. Ebenso denkbar ist ein fluktuierendes Molekül, bei dem ein Gleichgewicht zwischen den Konformeren A–C vorliegt.



Im freien $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ wird das Azomethin-Kohlenstoffatom als Singulett bei $\delta = 174,38$ be-

obachtet. Die beiden terminalen Carbonylliganden geben zu Singulets bei $\delta = 217,27$ (**4a**) und $202,73$ (**4b**) Anlaß und sind damit relativ zu den entsprechenden Resonanzen in den Edukten **2a** ($\delta = 213,7$) und **2c** ($\delta = 200,1$) deutlich entschirmt. Dieser Befund läßt auf ein verstärktes σ -Donor/ π -Akzeptorverhalten von **4** gegenüber **2** schließen. Er wird durch die IR-Spektren im Bereich der CO-Valenzschwingungen untermauert, die beim Übergang von **2** (**2a**: $\nu(\text{CO}) = 2025, 1980 \text{ cm}^{-1}$, **2c**: $2033, 1985 \text{ cm}^{-1}$) zu **4** (**4a**: $\nu(\text{CO}) 1986, 1935 \text{ cm}^{-1}$, **4c**: $2000, 1941 \text{ cm}^{-1}$) kräftig zu längeren Wellen verschoben werden. In den Massenspektren (EI) von **4** beobachtet man neben dem Peak für die Molekülonen den sukzessiven Abbau von CO-Liganden und die Abspaltung eines $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}$ -Fragments.

Röntgenstrukturanalyse von **4a**

Zur vollständigen Charakterisierung der 2,4-Diaza-3-phospha-1,4-dien-3-yl-Komplexe und zur Bestimmung der Koordinationsgeometrie des neuartigen Liganden wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **4a** durchgeführt. Hierzu wurde ein Kristall aus Ether bei 0°C gezüchtet (Abb. 1, Tab. I–III). **4a** zeigt das Bild eines Komplexes mit einer „piano-stool“-Konfiguration. Zwei Beine hiervon werden von zwei endständigen, nahezu linearen CO-Liganden repräsentiert. Der interes-

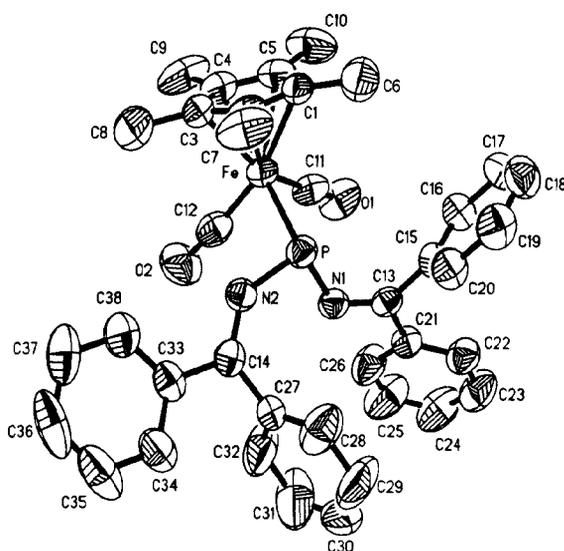


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall.

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^4$) von **4a**.

	x	y	z	U(eq)*
Fe	2342	408	1660	49(1)
P	3942(1)	521(1)	1452(1)	48(1)
O(1)	3028(3)	- 866(3)	3004(3)	83(2)
O(2)	2814(3)	1871(3)	2806(3)	96(2)
N(1)	4759(3)	209(3)	2404(2)	48(2)
N(2)	4115(3)	1603(3)	1427(2)	48(2)
C(1)	1685(4)	- 321(4)	573(3)	56(2)
C(2)	1728(4)	567(4)	342(3)	56(2)
C(3)	1183(4)	1057(4)	785(3)	56(2)
C(4)	769(4)	491(4)	1275(3)	59(2)
C(5)	1061(4)	- 358(4)	1142(3)	63(2)
C(6)	2144(5)	-1068(4)	240(4)	104(3)
C(7)	2222(4)	906(5)	- 307(3)	91(3)
C(8)	992(5)	2021(4)	694(4)	99(3)
C(9)	54(4)	718(5)	1796(4)	105(3)
C(10)	733(5)	-1171(4)	1496(4)	105(3)
C(11)	2771(4)	- 361(4)	2474(3)	60(2)
C(12)	2654(4)	1281(4)	2356(3)	62(2)
C(13)	5140(3)	- 553(3)	2512(3)	45(2)
C(14)	4882(4)	2092(3)	1716(3)	48(2)
C(15)	4994(4)	-1245(3)	1848(3)	47(2)
C(16)	4466(4)	-1997(3)	1915(3)	58(2)
C(17)	4323(4)	-2629(4)	1303(4)	68(3)
C(18)	4706(5)	-2528(4)	626(4)	73(3)
C(19)	5235(4)	-1787(4)	550(3)	73(3)
C(20)	5378(4)	-1146(4)	1163(3)	64(2)
C(21)	5772(4)	- 790(3)	3370(3)	50(2)
C(22)	6430(4)	-1498(4)	3500(4)	66(2)
C(23)	7000(5)	-1706(5)	4296(5)	87(3)
C(24)	6900(5)	-1219(6)	4965(4)	99(4)
C(25)	6265(5)	- 528(6)	4850(4)	109(4)
C(26)	5714(4)	- 298(4)	4048(3)	83(3)
C(27)	5892(4)	1807(3)	2248(4)	57(2)
C(28)	6542(5)	1369(5)	1901(5)	96(3)
C(29)	7496(6)	1144(6)	2384(8)	134(5)
C(30)	7792(7)	1392(6)	3179(8)	155(6)
C(31)	7158(8)	1797(6)	3538(6)	184(6)
C(32)	6215(5)	2012(5)	3072(5)	124(4)
C(33)	4805(4)	3028(3)	1467(3)	53(2)
C(34)	5652(5)	3555(4)	1574(4)	75(3)
C(35)	5567(7)	4396(5)	1298(5)	104(4)
C(36)	4640(8)	4738(4)	921(5)	104(4)
C(37)	3794(6)	4234(5)	818(4)	98(4)
C(38)	3881(5)	3387(4)	1086(3)	73(3)

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

sante Teil des Moleküls ist der 2,4-Diaza-3-phosphapenta-1,4-dien-3-yl-Ligand, der in einer S-Konformation vorliegt und mit dem Eisen über ein trigonal-pyramidal konfiguriertes Phosphoratom verknüpft ist. Der Eisen-Phosphor-Abstand [2,306(1) Å] fällt in den weiten Bereich von 2,12–2,39 Å, der für solche Einfachbindungen in niederwertigen Carbonyleisenkomplexen gefunden wird [7]. Die Diphenylketimino-Substituenten sind propellerartig an das P-Atom geknüpft, wobei Diederwinkel von 29,7 und 28,8 zwischen der Ebene durch P, N(1) und N(2) und der besten Ebene durch die Atome N(1), C(13), C(15) und C(21) bzw. N(2), C(14), C(27) und C(33) gemessen werden. Es ist auffallend, daß die Bindung P–N(2) mit 1,684(4) Å deutlich kürzer als der Abstand P–N(1) [1,740(4) Å] ist [8]. Damit geht eine Winkelauflösung für P–N(2)–C(14) von 132,8(4) gegenüber P–N(1)–C(13) [121,5(3)] einher. In Verbindung **5** wurden für die P=N-Bindungen 1,527(5) bzw. 1,529(4) Å und für die P–N-Bindungen 1,710(4) bzw. 1,716(4) Å gemessen [8]. Als berechneter Wert für eine P–N-Bindung werden 1,76 Å angegeben [9]. Die Abstände für N(1)–

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen von **4a** in Å.

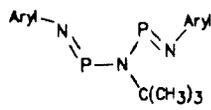
Fe–P	2,306(1)	Fe–C(1)	2,107(5)
Fe–C(2)	2,129(5)	Fe–C(3)	2,097(5)
Fe–C(4)	2,082(5)	Fe–C(5)	2,100(5)
Fe–C(11)	1,770(6)	Fe–C(12)	1,745(6)
P–N(1)	1,740(4)	P–N(2)	1,684(4)
O(1)–C(11)	1,153(7)	O(2)–C(12)	1,156(8)
N(1)–C(13)	1,276(6)	N(2)–C(14)	1,278(6)
C(1)–C(2)	1,424(8)	C(1)–C(5)	1,423(8)
C(1)–C(6)	1,481(9)	C(2)–C(3)	1,393(8)
C(2)–C(7)	1,498(8)	C(3)–C(4)	1,403(8)
C(3)–C(8)	1,507(8)	C(4)–C(5)	1,399(9)
C(4)–C(9)	1,501(9)	C(5)–C(10)	1,496(9)
C(13)–C(15)	1,502(7)	C(13)–C(21)	1,498(6)
C(14)–C(27)	1,495(7)	C(14)–C(33)	1,493(7)

P–Fe–C(11)	91,3(2)	P–Fe–C(12)	87,7(2)
C(11)–Fe–C(12)	92,3(3)	Fe–P–N(1)	104,9(2)
Fe–P–N(2)	102,9(2)	N(1)–P–N(2)	103,5(2)
P–N(1)–C(13)	121,5(3)	P–N(2)–C(14)	132,8(4)
Fe–C(11)–O(1)	178,4(5)	Fe–C(12)–O(2)	176,9(5)
N(1)–C(13)–C(15)	125,2(4)	N(1)–C(13)–C(21)	118,0(4)
C(15)–C(13)–C(21)	116,8(4)	N(2)–C(14)–C(33)	118,2(4)
C(27)–C(14)–C(33)	115,6(4)		

Tab. III. Ausgewählte Bindungswinkel von **4** in Grad.

C(13) [1,276(6) Å] und N(2)–C(14) [1,278(6) Å] entsprechen C=N-Bindungen.

Wir erklären den verkürzten Abstand P–N(2) sowie den vergrößerten Winkel P–N(2)–C(14) mit einer bindenden Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am zweibindigen Stickstoff mit niedrig liegenden Akzeptororbitalen am Phosphoratom. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die *exo,endo*-Konformation **B** des Liganden von allen in Lösung im Gleichgewicht befindlichen Geometrien A–C im Kristall bevorzugt ist.



5

Aryl = 2,4,6-t-Bu₃C₆H₂

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Spektrenaufnahmen wurden unter N₂-Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei, frisch destilliert und N₂-gesättigt. Die Komplexe **2a, c** [5] sowie das Silan Ph₂C=NSiMe₃ [6] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Sämtliche NMR-Spektren wurden bei +22 °C in C₆D₆-Lösung mit einem Spektrometer Bruker AM 300 (Standards: intern Me₄Si (¹H-, ¹³C-NMR), ext. 85% H₃PO₄ (³¹P-NMR), die IR-Spektren mit einem Spektrometer Mattson Polaris FTIR/Atari 1040 st und die Massenspektren mit einem Varian MAT CH 5–DF (70 eV) registriert.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}[\text{N}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**4a**)

Zu einer Lösung von 0,94 g (2,69 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FePCl}_2$ (**2a**) in 25 ml THF werden bei 20 °C 1,37 g (5,38 mmol) reines Ph₂C=NSiMe₃ gegeben. Die zu Beginn braungelbe Reaktionslösung färbt sich sofort blutrot. Nach 15 h Rühren wird im Vakuum zur Trockene eingengt. Den roten Rückstand nimmt man in 20 ml *n*-Pentan auf, filtriert und wäscht den Filterkuchen dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan. Nach dem Umkristallisieren aus Ether erhält man 0,83 g (48%) **4a**. IR (Nujol): 1986 sst, 1935 sst, 1908 s [$\nu(\text{CO})$], 1598 s, 1564 m [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1311 s, 1273 m, 1152 s, 1071 m, 1023 m, 950 s, 895 m, 801 s, 793 m, 713 Sch, 699 st, 640 m, 586 st, 571 m, 518 m cm⁻¹. ¹H-NMR: δ = 1,51 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 7,03 m und 7,55 (m, 20H, Phenyl-

H). ¹³C{¹H}-NMR: δ = 9,45 [d, J_{PC} = 6,8 Hz, C₅(CH₃)₅], 96,18 [s, C₅(CH₃)₅], 129,06 s, 141,57 s, 141,63 (s, Phenyl-C), 162,35 (s, C=N), 217,27 (s, FeCO). ³¹P{¹H}-NMR: δ = 157,8 s. MS/EI: m/e = 638 (4%, M⁺), 610 (9%, M⁺–CO), 582 (86,2%, M⁺–2CO), 401 (81%, (C₅Me₅)FePN=CPh₂⁺–H), 190 (100%, C₅Me₅Fe).

Analyse: C₃₈H₃₅FeN₂O₂P (638,53)

Ber. C 71,48 H 5,52 Fe 8,75 N 4,39,

Gef. C 71,56 H 5,74 Fe 8,99 N 4,27.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru-P}[\text{N}=\text{CPh}_2]$ (**4c**)

Eine Lösung von 0,44 g (1,12 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuPCl}_2$ (**2c**) in 25 ml THF wird bei 20 °C mit 0,57 g (2,24 mmol) reinem Ph₂C=NSiMe₃ versetzt, wobei eine Farbänderung von blaßgelb nach rot erfolgt. Nach 24 h Rühren wird zur Trockene eingengt und der rote Rückstand in 25 ml *n*-Pentan suspendiert. Man filtriert und wäscht den zinnberroten Filterkuchen mit 5 ml Pentan. Ausb. 0,40 g (56%) analysenreines **4c**. IR (Nujol): δ = 2000 sst, 1941 sst [$\nu(\text{CO})$], 1559 s [$\nu(\text{CN})$], 1307 s, 1153 s, 1072 s, 1017 s, 944 s, 783 s, 727 st, 693 s, 640 m, 539 s, 513 m cm⁻¹. ¹H-NMR: δ = 1,61 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 7,08 (m, 12H, *m*- und *p*-Phenyl-H), 7,54 (m, 8H, *o*-Phenyl-H). ¹³C{¹H}-NMR: δ = 9,54 [s, C₅(CH₃)₅], 100,01 [s, C₅(CH₃)₅], 128,72 (s, Phenyl-C), 141,29 (d, J_{PC} = 5,4 Hz, *i*-Phenyl-C), 160,90 (s, C=N). ³¹P{¹H}-NMR: δ = 138,50 s. MS/EI: m/e = 648 (14%, M⁺), 656 (5,8%, M⁺–C=), 628 (100%, M⁺–2CO), 447 (79,5%, M⁺–2CO–N=CPh₂).

Analyse: C₃₈H₃₅N₂O₂PRu (683,75)

Ber. C 66,75 H 5,16 N 4,10,

Gef. C 68,30 H 5,17 N 4,28.

Röntgenstrukturanalyse von **4a**

C₃₈H₃₅FeN₂O₂P, Kristalldimensionen 0,35 × 0,4 × 0,6 mm, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 13,669(3), b = 15,386(4), c = 16,474(4) Å, β = 105,06(2)°, V = 3345,6(13) Å³, Z = 4, d_{ber} = 1,268 g/cm³, Nicolet-P21-Vierkreisdiffraktometer, Mo–K α -Strahlung, Graphitmonochromator λ = 0,71073 Å, μ = 5,3 cm⁻¹, Datensammlung: ω -scan bei R.T., $2\theta_{\text{max}}$ = 50°, empirische Absorptionskorrektur, 5879 unabhängige Reflexe, davon 3570 ($F_0 > 4,0\sigma(F)$) beobachtet, Strukturlösung nach Patterson-Methoden und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXTL (PLUS), 394 Parameter, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome als starre Gruppen (C–H = 0,96 Å, H–C–H = 109,5°, U = 0,08 Å²), R = 0,0604, R_w = 0,0582, ω^{-1}

= $\sigma^2(F_0) + 0,0001 F^2$, maximale Restelektronendichte $0,96e/\text{\AA}$ im Abstand von $0,34 \text{\AA}$ von Fe.

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

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55046, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

-
- [1] Röntgenstrukturanalyse.
[2] W. Malisch und R. Alsmann, *Angew. Chem.* **88**, 809 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 769 (1976).
[3] E. A. V. Ebsworth, N. T. McManus und D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2573.
[4] E. A. V. Ebsworth, R. O. Gould, N. T. McManus, N. J. Pilkington und D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2561.
[5] L. Weber und U. Sonnenberg, *Chem. Ber.*, im Druck.
[6] C. H. Chan und E. G. Rochow, *J. Organomet. Chem.* **9**, 231 (1967).
[7] a) K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek und L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **96**, 708 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 739 (1984);
b) R. Lal De und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* **41b**, 273 (1986);
c) A. M. Arif, A. H. Cowley und M. Palkulsky, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2553 (1985);
d) G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H. G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160**, 59 (1978);
e) G. D. Williams, G. J. Geoffroy, R. R. Whittle und A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 729 (1985);
f) L. Weber, M. Frebel und R. Boese, *New J. Chem.* **13**, 303 (1989).
[8] E. Niecke, R. Dersch und M. Nieger, *Chem. Ber.* **123**, 797 (1990).
[9] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.–90. Aufl., S. 129, de Gruyter, Berlin, New York (1976).