Phosphinsubstituierte Chelatliganden, III [1]

η^5 -Cyclopentadienyleisencarbonyl-Komplexe mit

Thiocarbamoylphosphin-, -phosphinsulfid- und -phosphinoxid-Liganden

Phosphine Substituted Chelate Ligands, III [1]

η^5 -Cyclopentadienyliron Carbonyl Complexes with Thiocarbamoyl-Phosphine,
-Phosphine Sulfide and -Phosphine Oxide Ligands

Udo Kunze* und Antonios Antoniadis

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,

Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **36b**, 1588–1594 (1981); eingegangen am 27. Juli 1981

Chelate Ligands, Cyclopentadienyliron Complexes, Thiocarbamoylphosphine,
Thiocarbamoylphosphine Sulfide, Thiocarbamoylphosphine Oxide

The reactions of N-silylated and free diphenylphosphino thioformamides, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NRR}'$ ($\text{R} = \text{Ph, Me, Et}$; $\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si, H}$), with $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ yield, by displacement of one equivalent CO, both red-brown P,S-coordinated chelate complexes **1a–c** and green P-coordinated iodo complexes **2a–c**. With thiocarbamoylphosphine sulfides, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}(\text{S})\text{NHR}$ ($\text{R} = \text{Ph, Me}$), the S,S'-coordinated chelate complexes **3a, b** are obtained. The corresponding phosphine oxides only form deeply coloured, weak 1/1 adducts **4a, b** with $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$. The course of the nucleophilic substitution of $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) by N-silyl phosphino thioformamides reveals a significant dependence on the halogen employed. For $\text{X} = \text{Cl}$, elimination of RNCS and formation of the cationic diiron complex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2^+ \text{PPh}_2^+\text{Cl}^-$ (**5a**) takes place, whereas for $\text{X} = \text{Br}$ no reaction occurs at room temperature. Mechanistic reasons for this unexpected behaviour are discussed.

Einleitung

In der letzten Zeit beschäftigen sich verschiedene Arbeitskreise mit der Koordinationschemie von Thiocarbamoylphosphinen und verwandten Ligandensystemen [2–7]. Die Untersuchungen wurden vorwiegend an Komplexen mit quadratischer (Rhodium, Iridium, Platin), oktaedrischer (Mangan, Rhenium) und quadratisch-pyramidalen Konfiguration (Molybdän, Wolfram) durchgeführt. Über metallorganische Komplexe der 3d-Elemente Eisen, Cobalt, Nickel ist dagegen nichts bekannt. Gerade hier sollten sich aber wegen der niedrigen Koordinationszahlen dieser Metalle und der geringen Neigung zur Koordinationserweiterung neue Aspekte ergeben. Wir berichten erstmals über Umsetzungen von Thiocarbamoylphosphinen, -phosphinsulfiden und -phosphinoxiden mit Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyleisen-halogeniden, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$). Dabei interessierte uns besonders die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Halogen X. Der Einfluß des Halogens auf den Reaktionsverlauf macht sich auch bei Carbonylmangan- und -rheniumhalogeniden bemerkbar, führt aber nicht

zu generell verschiedenen Produkten. Beim Eisen sollte dieser Effekt verstärkt in Erscheinung treten.

Ergebnisse und Diskussion

Wegen des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens der Cyclopentadienyleisencarbonyl-halogenide wurden alle Versuche zur gezielten Darstellung von Thiocarbamoylphosphin-Komplexen mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ durchgeführt. Als günstigste Reaktionsbedingungen erwiesen sich mehrtägige Umsetzungen in Tetrahydrofuran (THF) bei 40 °C, da bei Raumtemperatur die Reaktionsrate zu gering ist und bei höheren Temperaturen bereits Zersetzung eintritt. Der Reaktionsverlauf läßt sich leicht IR-spektroskopisch an Hand der Carbonylabsorptionen verfolgen. Beim Arbeiten nach der Silylmethode [7] entstehen die halogenfreien, rotbraunen Thioformimidat-Komplexe **1a–c** in guter Ausbeute. Als Nebenprodukt erhält man die grünen Carbonyliodid-Komplexe **2a–c** mit einzähnig koordiniertem Liganden. Die hohe Bildungstendenz der Chelatkomplexe zeigt sich darin, daß auch bei der Umsetzung mit freien Phosphino-thioamiden noch größere Mengen **1a–c** gebildet werden.

1a–c und **2a–c** lassen sich säulenchromatographisch (Elution mit CH_2Cl_2) oder durch fraktionierte

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Kunze.
0340–5087/81/1200–1588/\$ 01.00/0

Kristallisation aus Diethylether trennen. Die letzte Methode hat sich besonders bewährt, da die schwerer löslichen Chelatkomplexe **1a–c** bei tiefen Temperaturen in hoher Reinheit auskristallisieren. Aus dem etherischen Filtrat lassen sich die Iodokomplexe **2a–c** leicht isolieren.

Die entsprechenden Umsetzungen mit Thio-carbamoylphosphinsulfiden in benzolischer Lösung zeigen, daß die Tendenz zur Chelatbildung noch stärker ausgeprägt ist. Läßt man die freien Phosphinsulfide unter Triethylamin-Zusatz [1] reagieren, so erhält man die braunen, S,S'-koordinierten Thio-phosphoryl-thioformimidato-Komplexe **3a, b** in hoher Ausbeute (Gl. (2)).

Die IR-Spektren der Komplexe **1a–c**, **2a–c** und **3a, b** (Tab. I) zeigen im Carbonylbereich eine nahezu lagekonstante CO-Absorption um 1950 cm⁻¹. Die Carbonylfrequenz ist also relativ unabhängig von der Koordination des Phosphinliganden und kann nicht als Kriterium für den Bindungstyp herangezogen werden. Die halogenfreien Chelatkomplexe

Tab. I. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr; in Klammern: Lsg. CCl₄), ¹H-NMR- (Lsg. CDCl₃, int. TMS-Standard) und ³¹P-NMR-Daten (Lsg. THF, ext. H₃PO₄-Standard) der Komplexe **1a–c**, **2a–c** und **3a, b**.

	IR [cm ⁻¹] ν(CO)	ν(NH)	ν ₁ (NCS)	ν ₂ (NCS)	ν(PS)	NMR [ppm] ^a δ(CH ₃)	δ(CH ₂)	δ(C ₅ H ₅)	δ(³¹ P) ^b
1a	1944 sst (1966 sst)		1549 st					4,49 d J _{PH} = 1,2	47,0
1b	1945 sst (1964 sst)		1585 st			3,25 d J _{PH} = 2,9		4,485 d J _{PH} = 1,2	46,2
1c	1940 sst (1965 sst)		1565 sst			1,20 t J _{CH} = 7,3	3,55 d, q J _{PH} = 2,9	4,475 d J _{PH} = 1,5	45,3
2a	1950 sst (1970 sst)	3170 s	1538 s	1370 s					
2b	1950 sst (1972 sst)	3198 m	1522 m	1350 m		3,14 d ^c J _{NH} = 4,8		4,48 d J _{PH} = 1,0	84,9
2c	1950 sst (1971 sst)	3185 s	1510 s	1395 m		1,23 t J _{CH} = 7,3	3,80 mc ^d	4,48 d J _{PH} = 1,2	84,3
3a	1945 sst (1973 sst)		1512 st		625 m			4,34 s	85,9
3b	1960 sst (1971 sst)		1542 m		625 m	3,53 d J _{PH} = 3,8		4,33 s	81,3

^a Kopplungskonstanten [Hz]: J_{CH} = ³J(CH–CH), J_{NH} = ³J(CH–NH), J_{PH} = ^{4,3}J(P–CH); ^b breitbandentkoppelt, pos. Vorzeichen: Tieffeldverschiebung; ^c zusätzliche Dublettaufspaltung (J_{PH} = 1,1 Hz) durch Kopplung mit Phosphor (vgl. [5]); ^d Multiplett (siehe c).

1a–c und **3a, b** unterscheiden sich im Thioamid-Gerütschwingungsbereich deutlich von den einzähnig koordinierten Phosphinkomplexen **2a–c** [7]. Die kurzwellige Lage von $\nu_1(\text{NCS})$ („Thioamid B“) entspricht praktisch einer C=N-Doppelbindung, also dem Vorliegen des zweizähnig koordinierten Thioformimidat-Liganden. Wie bei den verwandten Mangan- und Rheniumkomplexen erscheint $\nu_1(\text{NCS})$ in den S,S'-koordinierten Phosphinsulfid-Komplexen **3a, b** gegenüber **1a–c** langwellig verschoben [1]. Bei den Iodokomplexen **2a–c** ist die Lage von $\nu_1(\text{NCS})$, $\nu_2(\text{NCS})$ und $\nu(\text{NH})$ nur wenig vom freien Liganden verschieden, d.h. es liegt eine nicht koordinierte Thioamid-Gruppe vor.

Die vorgeschlagenen Strukturmodelle werden durch die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigt. In Cyclopentadienyl-Komplexen läßt sich die direkte P-Koordination eines Phosphin-Liganden leicht an der P–H-Kopplung ($^3J \approx 1 \text{ Hz}$) erkennen [8]. Die Ergebnisse zeigen, daß der Phosphor nur in **1a–c** und **2a–c** direkt an das Metall gebunden ist. Lage und Kopplungskonstanten der Methyl- und Methylen-signale stimmen mit den Werten vergleichbarer Mangan- und Rheniumkomplexe überein [1, 7].

Differenziert verhalten sich die ^{31}P -NMR-Spektren. Während man für die Komplexe **1a–c** chemische Verschiebungen im erwarteten Bereich ($\delta = 40\text{--}50 \text{ ppm}$) findet, beobachtet man bei **2a–c** und **3a, b** trotz der unterschiedlichen Koordination und Bindigkeit des Phosphors nahezu gleiche Werte ($\delta = 80\text{--}90 \text{ ppm}$). Eine chemische Verschiebung von $60\text{--}90 \text{ ppm}$ liegt im Erwartungsbereich für einzähnig koordinierte Phosphinliganden [8, 9]. Für die ungewöhnliche Tieffeldverschiebung in den Phosphinsulfid-Komplexen **3a, b** haben wir noch keine Erklärung. In den entsprechenden Mangankomplexen unterscheiden sich die δ -Werte nur wenig vom freien Liganden [1].

Brauchbare Massenspektren wurden nur von den Chelatkomplexen **1a–c** erhalten (Tab. II). Die Fragmentierung beginnt mit der CO-Abspaltung aus dem Molekülion. Parallel dazu erfolgt Eliminierung des Isothiocyanats, das Bruchstücke mit hoher Intensität liefert.

Tab. II. Wichtigste Fragmente (^{56}Fe) der Massenspektren von **1a–c** (M = Molekülpeak). In Klammern: relative Intensitäten bezogen auf PhNCS^+ (**1a**) und CpFePPh_2^+ (**1b, c**).

1a	1b	1c	Fragment
469 (3)	407 (9)	421 (5)	$[\text{M}]^+$
441 (1)	379 (11)	393 (7)	$[\text{M}-\text{CO}]^+$
370 (1)	370 (4)	370 (1)	P_2Ph_4^+
334 (5)	334 (11)	334 (16)	$\text{CpFe}(\text{CO})\text{PPh}_2^+$
306 (16)	306 (100)	306 (100)	CpFePPh_2^+
226 (2)	226 (14)	226 (19)	?
186 (42)	186 (21)	186 (40)	PPh_2H^+
185 (3)	185 (16)	185 (19)	PPh_2^+
183 (4)	183 (31)	183 (44)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2^+$
135 (100)	—	—	PhNCS^+
121 (14)	121 (13)	121 (23)	CpFe^+
108 (14)	108 (31)	108 (57)	PPh^+
—	—	87 (24)	EtNCS^+
77 (74)	—	—	Ph^+
—	73 (35)	—	MeNCS^+
65 (4)	65 (14)	65 (32)	Cp^+
56 (4)	56 (9)	56 (13)	Fe^+

Während die Umsetzungen von Pentacarbonylmangan- und -rheniumchlorid mit Thiocarbamoylphosphinoxiden zur Bildung von Zweikernkomplexen als typischen Reaktionsprodukten führen [1], nimmt die entsprechende Reaktion mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ überraschend einen ganz anderen Verlauf. Es entstehen tiefgefärbige Lösungen, aus denen sich nach dem Einengen dunkelgrüne ($\text{R} = \text{Ph}$) bzw. violette ($\text{R} = \text{Me}$) Feststoffe isolieren lassen. Die Verbindungen zeigen zwei Carbonylabsorptionen mit fast gleicher Lage wie das Ausgangsprodukt neben den charakteristischen Frequenzen des Liganden. Wie die Elementaranalyse bestätigt, sind 1/1-Addukte entstanden, aus denen sich mit Natrium-tetraphenylborat kein Kationkomplex fällen läßt.

Wie ein Parallelversuch zeigt, bleibt der Zusatz von Triethylamin ohne Wirkung, d.h. es erfolgt

keine Abspaltung von HI. Lösen von **4b** in Methylenchlorid führt zu einer Farbvertiefung, so daß es naheliegt, die Addukte als Charge-Transfer-Komplexe aufzufassen. Beim Versuch, **4a, b** säulenchromatographisch zu reinigen, bilden sich die Ausgangsprodukte zurück.

Vergleichende Untersuchungen am System $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) bei Raumtemperatur ergaben, daß die Geschwindigkeit der nucleophilen Substitution sehr unterschiedlich ist und in der Reihe $\text{I} \gg \text{Br} > \text{Cl}$ abnimmt. Bei der Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit N-Silylthioamiden, $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{R})\text{C}(\text{S})\text{PPh}_2$ ($\text{R} = \text{Ph, Me}$), erfolgt erst im Verlauf von zwei bis drei Tagen eine merkliche Umsetzung zu einem gelben, schwerlöslichen Produkt. Die IR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung zeigt im Carbonylbereich zunächst keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsprodukt. Erst allmählich gewinnen die Banden des Reaktionsprodukts an Intensität. Es läßt sich aber weder der Chelatkomplex **1a, b** noch der zu **2a, b** analoge Chlorokomplex nachweisen. Die gebildete Verbindung erweist sich statt dessen als identisch mit dem durch Umsetzung des Phosphido-Komplexes $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_2$ mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ erhaltenen Zweikern-Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PPh}_2^+\text{Cl}^-$ (**5a**) [10]. Im isolierten Zustand ist **5a** wenig stabil und zersetzt sich bei Lichteinwirkung unter CO-Eliminierung zum μ -CO-verbrückten Carbonylkomplex **5b**.

Durch Fällen des Chlorids mit $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ in Aceton-Lösung erhält man **5a** als luftstabiles, unzersetztes lösliches Tetraphenylborat. Analoge unsubstituierte Diferriophosphonium-Salze, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{PH}_2^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, BPh}_4$), wurden kürzlich durch Einwirkung von Me_3SiPH_2 auf die entsprechenden Cyclopentadienyleisenhalogenide erhalten [11].

Setzt man $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$ unter den gleichen Bedingungen mit N-Silylthioamiden um, so erfolgt praktisch überhaupt keine Reaktion, und man erhält die Ausgangsverbindungen neben geringen Mengen **1a, b** und Zersetzungsprodukten wieder zurück. Nur die Umsetzung mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ liefert die gewünschten Chelatkomplexe **1a, b** und Phosphinkomplexe **2a, b**. Im Unterschied zu den (Di)thiocarbamaten [12, 13] läßt sich ein Dicarboxylkomplex mit einzähliger anionischer Ligandenfunktion (N- oder S-koordiniert) nicht nachweisen.

Der unterschiedliche Reaktionsverlauf in Abhängigkeit vom Halogen läßt sich so erklären, daß

Schema I.

zwei Vorgänge miteinander konkurrieren, nämlich die Wahl des austretenden Liganden bei der nucleophilen Substitution und die Abspaltung des Halogen-trimethylsilans. Der Stickstoff in N-silylierten Phosphino-thioamiden besitzt sicher nur geringe Nucleophilie, so daß eine intermediäre N-Koordination zwar nicht völlig auszuschließen, aber doch recht unwahrscheinlich ist. Andererseits vermögen Phosphinliganden sehr leicht Chlor in $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl}$ unter Bildung des Kation-Komplexes $[\text{CpFe(CO)}_2\text{PR}_3]^+\text{Cl}^-$ zu verdrängen [10]. Es liegt deshalb nahe, einen primären Angriff des Liganden über das Phosphoratom anzunehmen (s. Schema I). Infolge der leicht spaltbaren Si-N-Bindung wäre aber das gebildete Kation I instabil und reagiert spontan unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan weiter. Das wahrscheinlich entstehende Betain II ist ebenfalls instabil und eliminiert Isothiocyanat, wodurch der neutrale Phosphidokomplex III resultiert, der dann in bekannter Weise mit $\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl}$ zum Zweikern-Komplex IV abreagiert.

In $\text{CpFe(CO)}_2\text{Br}$ erfordert die Substitution des Bromids eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie. Ebenso ist die Geschwindigkeit der CO-Substitution bei Raumtemperatur zu gering. Deshalb beobachtet man auch nach langer Reaktionszeit fast keine Umsetzung. Bei erhöhter Temperatur tritt Zersetzung ein (Bildung von Ferrocen und anderen

Produkten). Der Verlauf der Umsetzung mit $\text{CpFe(CO)}_2\text{I}$ zeigt klar, daß hier die CO-Substitution den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Durch Abspaltung von Trimethyliodsilan bzw. Hydrolyse gelangt man zu den Chelatkomplexen bzw. Iodokomplexen (s. Schema II).

Experimenteller Teil

Allgemeines: Alle Reaktionen wurden unter gereinigter N_2 -Atmosphäre mit getrockneten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die chromatographischen Trennungen verwendeten wir Kieselgel der Firma Merck (0,06–0,2 mm).

Spektrometer und Meßgeräte: IR: IR 12 Beckman-Spektralphotometer und IFS 114 C Fourier-Spektrometer von Bruker. – NMR: WP 80 Multikern-Spektrometer von Bruker. – MS: Massenspektrometer MAT 711 A von Varian (70 eV, 200 °C Quellentemperatur, Direkteinlaß). – Molmassebestimmung: Dampfdruck-Osmometer der Firma Knauer.

Darstellung der Ausgangsprodukte: Die Halogenide $\text{CpFe(CO)}_2\text{X}$ (X = Cl, Br, I) wurden nach Literaturvorschriften [14] aus käuflich erworbenem $[\text{CpFe(CO)}_2]_2$ synthetisiert. Die silylierten Phosphinothioamide, $\text{Me}_3\text{SiN(R)C(S)PPh}_2$ (R = Ph, Me, Et), erhielten wir durch Insertion von Isothiocyanat in $\text{Me}_3\text{SiPPh}_2$ [15], die freien Thioamide RHNC(S)PPh_2 durch Hydrolyse der Silylverbindungen [7]. Die Thiocarbamoylphosphinsulfide und -oxide wurden aus HP(S)Ph_2 bzw. HP(O)Ph_2 und Isothiocyanat dargestellt [1, 16].

1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphin-Komplexe 1a–c und 2a–c

Zu einer Lösung von 0,9–1,8 g (2,9–5,8 mmol) $\text{CpFe(CO)}_2\text{I}$ in 100–150 ml THF läßt man die äquimolare Menge Silylamid, $\text{Me}_3\text{SiN(R)C(S)PPh}_2$ (R = Ph, Me, Et), in 20–30 ml THF gelöst langsam zutropfen. Anschließend wird die Reaktionslösung 5–6 Tage bei 40–45 °C gerührt und nach beendeter Umsetzung bis zur Trockene eingedampft. Es fallen braune, amorphe Produkte an, die nach DC-Untersuchungen ein Gemisch aus zwei Komponenten darstellen. Die Trennung und Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Elution mit CH_2Cl_2). Der grüne Vorlauf enthält die Iodokomplexe 2a–c, die nach Abziehen des Lösungsmittels als pulverige Feststoffe isoliert werden. Die Chelatkomplexe bilden tiefbraune Eluate, aus denen nach Einengen und Umkristallisieren aus Diethylether 1a–c bei –30 °C in analysenreiner Form anfallen. Eine zweite Variante besteht darin, das Gemisch in siedendem Diethylether aufzunehmen und auf –30 °C abzukühlen. Die Chelatkomplexe 1a–c kristallisieren quantitativ aus, während die Iodokomplexe 2a–c gelöst bleiben.

Schema II.

Zu den gleichen Produkten gelangt man auch durch Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ mit dem freien Amid $\text{RHNC}(\text{S})\text{PPh}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$). Bei Zugabe von Triethylamin überwiegt die Bildung des Chelatkomplexes **1b**; ohne Basezusatz erhält man den Iodokomplex **2b** als Hauptprodukt.

Carbonyl- η -cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-phenylthioformimidato-P,S')eisen (**1a**). Ansatz 1,33 g (3,4 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Ph})\text{C}(\text{S})\text{PPh}_2$, 1,03 g (3,4 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$; Ausb. 1,35 g (85%) **1a**.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{FeNOPS}$ (469,33)

Ber. C 63,98 H 4,29 N 2,98 S 6,83,
Gef. C 63,89 H 4,34 N 2,96 S 6,99.

Molmasse 469 (massenspektr.).

Carbonyl- η -cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-phenylthioformamid-P)eiseniodid (**2a**). Ausb. 0,24 g (12%) **2a**.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{FeINOPS}$ (597,24)

Ber. C 50,27 H 3,54 N 2,34 S 5,36 I 21,24,
Gef. C 50,17 H 3,30 N 2,15 S 5,28 I 18,71.

Molmasse 556 (osmometrisch in CH_2Cl_2).

Carbonyl- η -cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-methylthioformimidato-P,S')eisen (**1b**). Ansatz 0,96 g (2,9 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{C}(\text{S})\text{PPh}_2$, 0,88 g (2,9 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$; Ausb. 0,83 g (71%) **1b**.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FeNOPS}$ (407,26)

Ber. C 58,98 H 4,45 N 3,43 S 7,87,
Gef. C 58,68 H 4,43 N 3,39 S 7,67.

Molmasse 407 (massenspektr.).

Carbonyl- η -cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-methylthioformamid-P)eiseniodid (**2b**). Ausb. 0,21 g (18%) **2b**.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{FeINOPS}$ (535,17)

Ber. C 44,88 H 3,57 N 2,62 S 5,99 I 23,61,
Gef. C 44,65 H 3,56 N 2,50 S 7,10 I 23,83.

Molmasse 550 (osmometrisch in CH_2Cl_2).

Carbonyl- η -cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-ethylthioformimidato-P,S')eisen (**1c**). Ansatz 1,97 g (5,7 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Et})\text{C}(\text{S})\text{PPh}_2$, 1,72 g (5,7 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$; Ausb. 1,60 g (67%) **1c**.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{FeNOPS}$ (421,28)

Ber. C 59,87 H 4,78 N 3,32 S 7,61,
Gef. C 60,23 H 5,01 N 3,49 S 7,37.

Molmasse 421 (massenspektr.).

Carbonyl- η -cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-ethylthioformamid-P)eiseniodid (**2c**). Ausb. 0,7 g (23%) **2c**.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{FeINOPS}$ (549,17)

Ber. C 45,93 H 3,85 N 2,55 S 5,83 I 23,10,
Gef. C 46,20 H 3,75 N 2,36 S 5,30 I 22,74.

2. Darstellung der Phosphinsulfid-Komplexe **3a, b**

Zu einer Lösung von 0,5–1 g $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ in 100 bis 150 ml Benzol tropft man langsam die äquivalente Menge Thiocarbamoylphosphinsulfid, $\text{RHNC}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Me), zusammen mit 2–3 ml Triethylamin in 25–40 ml Benzol gelöst zu und rührt bei Raumtemperatur 6–7 Tage. Nach dem Filtrieren (D3) und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen braunen Rückstand, der säulenchromatographisch vorgereinigt wird (Elution mit THF). Anschließend werden die Komplexe **3a, b** in Diethylether aufgenommen und auf -35°C abgekühlt, wobei sie in Form brauner Kristalle anfallen.

Carbonyl- η -cyclopentadienyl(diphenylthiophosphoryl-N-phenylthioformimidato-S,S')eisen (**3a**). Ansatz 0,50 g (1,6 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$, 0,57 g (1,6 mmol) $\text{PhHNC}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$; Ausb. 0,64 g (78%) **3a**.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{FeNOPS}_2$ (501,39)

Ber. C 59,88 H 4,02 N 2,79 S 12,79,
Gef. C 60,17 H 4,28 N 2,87 S 12,51.

Molmasse 501 (massenspektr., FD-Methode).

Carbonyl- η -cyclopentadienyl(diphenylthiophosphoryl-N-methylthioformimidato-S,S')eisen (**3b**). Ansatz 0,91 g (3 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$, 0,87 g (3 mmol) $\text{MeHNC}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$; Ausb. 0,85 g (65%) **3b**.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FeNOPS}_2$ (439,32)

Ber. C 54,68 H 4,13 N 3,19 S 14,60,
Gef. C 54,71 H 4,10 N 3,20 S 14,85.

Molmasse 439 (massenspektr., FD-Methode).

3. Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ mit den Thiocarbamoylphosphinoxiden, $\text{RHNC}(\text{S})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Me)

0,5 g $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ werden in 100–150 ml Benzol gelöst und langsam mit der äquivalenten Menge Thiocarbamoylphosphinoxid und 2,5 ml Triethylamin (in 30–50 ml Benzol gelöst) versetzt. Nach 2–3 Tagen Reaktionszeit entstehen grüne ($\text{R} = \text{Ph}$) bzw. violette ($\text{R} = \text{Me}$) Lösungen. Das IR-Spektrum (Lsg., CCl_4) zeigt keine Veränderung der Carbonylabsorptionen an. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Beim Einengen der benzolischen Lösungen erhält man amorphe Rückstände, die durch Aufnahme in Diethylether und Filtration (D3) von den unlöslichen Anteilen getrennt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels fallen die Komplexe **4a, b** in reiner Form an.

Diphenylphosphoryl-N-phenylthioformamid-Komplex **4a**. Ansatz 0,54 g (1,8 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$, 0,60 g (1,8 mmol) $\text{PhHNC}(\text{S})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$; Ausb. 0,80 g (70%) **4a**.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{FeINO}_3\text{PS}$ (641,25)

Ber. C 48,70 H 3,30 N 2,18 S 5,00 I 19,79,
Gef. C 48,16 H 3,17 N 1,95 S 4,75 I 19,96.

IR: ν (fest, KBr). 3080 s (NH), 2032 st (CO), 1975 st (CO), 1528 m (NCS), 1320 m (NCS)?, 1180 m cm^{-1} (PO). – NMR: $\delta(^1\text{H})$ (Lsg. CDCl_3). 5,03 ppm s (C_5H_5); $\delta(^{31}\text{P})$ (Lsg. CH_2Cl_2). 21,33 ppm.

Diphenylphosphoryl-N-methylthioformamid-Komplex 4b. Ansatz 0,76 g (2,5 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$, 0,69 g (2,5 mmol) $\text{MeHNC}(\text{S})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$; Ausb. 0,88 g (61%) 4b.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FeINO}_3\text{PS}$ (579,18)

Ber. C 43,55 H 3,30 N 2,41 S 5,53 I 21,91,
Gef. C 43,20 H 3,56 N 2,21 S 4,99 I 21,57.

IR: ν (fest, KBr). 3170 s (NH), 2040 st (CO), 1980 st (CO), 1520 m (NCS), 1365 s (NCS), 1190 m cm^{-1} (PO). – NMR: $\delta(^1\text{H})$ (Lsg. CDCl_3). 5,02 s (C_5H_5), 3,28 ppm d (CH_3); $^3J(\text{CH}-\text{NH}) = 4,5$ Hz.

4. Darstellung des Diferriophosphonium-Salzes 5a

Zu einer Lösung von 0,3–0,6 g $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ in 100–150 ml frisch destilliertem THF läßt man die äquimolare Menge Silylamid, $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{R})\text{C}(\text{S})\text{PPh}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$), in 25 ml THF gelöst langsam zutropfen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 4–5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1 bis 2 Tagen fällt in zunehmendem Maße ein gelbes Produkt aus, das nach beendeter Reaktion filtriert (D3), mit wenig THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. In Toluol als Lösungsmittel verläuft die Umsetzung schon in zwei Tagen vollständig.

Zur Stabilisierung des lichtempfindlichen Diferriophosphonium-Salzes 5a tropft man zu einer ethanolschen Lösung überschüssiges $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ (in 50 ml

Ethanol gelöst) zu. Das ausgefallene Tetraphenylborat wird nach kurzem Rühren abfiltriert (D3) und getrocknet. Zur Abtrennung von NaCl wird der Niederschlag mit Aceton aufgenommen und filtriert. Durch Fällen mit Petroether (30–50) läßt sich der Tetraphenylborat-Komplex in reiner Form aus dem Filtrat gewinnen.

Diferriophosphonium-chlorid (5a). Ansatz (für $\text{R} = \text{Ph}$) 0,29 g $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (1,4 mmol), 0,54 g (1,4 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Ph})\text{C}(\text{S})\text{PPh}_2$; Ausb. 0,34 g (86%) 5a.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ClFe}_2\text{O}_4\text{P}$ (574,56)

Ber. C 54,35 H 3,50 Cl 6,17,
Gef. C 55,03 H 3,56 Cl 9,11.

IR: $\nu(\text{C}-\text{O})$ (fest, KBr). 2040 sst, 2020 sst, 1980 sst cm^{-1} . – $\nu(\text{C}-\text{O})$ (Lsg. CH_2Cl_2). 2046 m, 2031 sst, 1996 sst cm^{-1} . – NMR: $\delta(^{31}\text{P})$ (Lsg. CHCl_3 , ext. H_3PO_4 -Standard). 62,67 ppm.

Diferriophosphonium-tetraphenylborat (5a).

$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{BF}_2\text{O}_4\text{P}$

Ber. C 70,00 H 4,70,
Gef. C 69,83 H 4,64.

IR: $\nu(\text{C}-\text{O})$ (fest, KBr). 2055 sst, 2025 m, 1993 sst cm^{-1} . – $\nu(\text{C}-\text{O})$ (Lsg. CH_2Cl_2). 2050 st, 2032 sst, 2002 st, 1996 m cm^{-1} . – NMR: $\delta(^{31}\text{P})$ (Lsg. CH_2Cl_2 , ext. H_3PO_4 -Standard). 56,65 ppm.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.

- [1] II. Mitt.: U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1117 (1981).
- [2] D. H. M. W. Thewissen und H. L. M. van Gaal, *J. Organomet. Chem.* **172**, 69 (1979); D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **188**, 211 (1980).
- [3] D. H. M. W. Thewissen, H. P. M. M. Ambrosius, H. L. M. van Gaal und J. J. Steggerda, *J. Organomet. Chem.* **192**, 101 (1980).
- [4] D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **192**, 115 (1980).
- [5] H. P. M. M. Ambrosius, A. H. I. M. van der Linden und J. J. Steggerda, *J. Organomet. Chem.* **204**, 211 (1980).
- [6] K. G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, *J. Organomet. Chem.* **209**, 355 (1981).
- [7] U. Kunze und A. Antoniadis, *J. Organomet. Chem.* **188**, C 21 (1980); U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, *J. Organomet. Chem.* **215**, 187 (1981).
- [8] W. R. Cullen, J. R. Sams und J. A. J. Thompson, *Inorg. Chem.* **10**, 843 (1971).
- [9] U. Kunze und S. B. Sastrawan, *Z. Naturforsch.* **35b**, 421 (1980).
- [10] R. J. Haines, A. L. Du Preez und C. R. Nolte, *J. Organomet. Chem.* **55**, 199 (1973).
- [11] H. Schäfer, *Angew. Chem.* **93**, 595 (1981).
- [12] G. Nagao, K. Tanaka und T. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* **42**, 43 (1980).
- [13] L. Busetto, A. Palazzi und V. Foliadis, *Inorg. Chim. Acta* **40**, 147 (1980).
- [14] Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (Herausg. G. Brauer), Dritter Band, 3. Aufl., S. 1953, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- [15] U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456**, 155 (1979).
- [16] I. Ojima, K. Akiba und N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2975 (1969).