

Thomas Kruck und Lothar Knoll

Über Metalltrifluorphosphin-Komplexe, XXXIV¹⁾

π -Cyclopentadien-tris(trifluorphosphin)-eisen(0) und π -Cyclopentadienyl-bis(trifluorphosphin)-eisenhydrid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 23. Juni 1972)

π -Cyclopentadien-tris(trifluorphosphin)-eisen(0), π -C₅H₆Fe(PF₃)₃ (1), entsteht bei der UV-Bestrahlung einer ätherischen Lösung von Pentakis(trifluorphosphin)-eisen(0) und Cyclopentadien in Form gelber Kristalle, die in Gegenwart schwacher Basen eine orangefarbene, erstickend riechende Flüssigkeit, das π -Cyclopentadienyl-bis(trifluorphosphin)-eisenhydrid, π -C₅H₅Fe(PF₃)₂H (2), liefern. Mit Kalium-*tert.*-butylat bildet der Hydridokomplex das Salz K[π -C₅H₅Fe(PF₃)₂] (3).

Metaltrifluorophosphine Complexes, XXXIV¹⁾

π -Cyclopentadienetris(trifluorophosphine)iron(0) and π -Cyclopentadienylbis(trifluorophosphine)iron Hydride

Ultraviolet irradiation of ether solutions of pentakis(trifluorophosphine)iron(0) and cyclopentadiene yields the yellow crystalline complex π -cyclopentadienetris(trifluorophosphine)iron(0), π -C₅H₆Fe(PF₃)₃ (1). In the presence of weak bases it is converted into the orange and toxic liquid π -cyclopentadienylbis(trifluorophosphine)iron hydride, π -C₅H₅Fe(PF₃)₂H (2). The salt K[π -C₅H₅Fe(PF₃)₂] (3) is formed by treatment of the iron hydrido complex with potassium *tert.*-butoxide.

Die Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit Cyclopentadien führt zum dimeren π -Cyclopentadienyl-eisencarbonyl-Komplex [π -C₅H₅Fe(CO)₂]₂²⁾. Dabei wird angenommen, daß die Reaktion über die beiden Komplexe π -C₅H₆Fe(CO)₃ und π -C₅H₅Fe(CO)₂H unter successiver Abspaltung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zum Endprodukt führt. Unter vorsichtigen Bedingungen ist jedoch bei dieser Reaktion nur der Hydridokomplex faßbar, so daß zur Charakterisierung der Zwischenprodukte andere Darstellungsverfahren herangezogen werden^{3,4)}. Beide Komplexe zersetzen sich — π -C₅H₆Fe(CO)₃ bei 140° in Methylcyclohexan/C₁₀H₁₂ und π -C₅H₅Fe(CO)₂H schon bei Raumtemperatur — in den Zweikernkomplex, der in diesem System die stabilste Spezies darstellt.

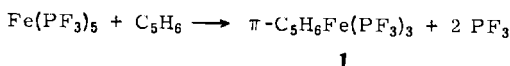
¹⁾ XXXIII. Mittel.: Th. Kruck und R. Kobelt, Chem. Ber. 105, 3772 (1972), vorstehend.

²⁾ A. Davison, M. L. H. Green und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1961, 3172.

³⁾ R. K. Kochhar und R. Pettit, J. organomet. Chem. 6, 272 (1966).

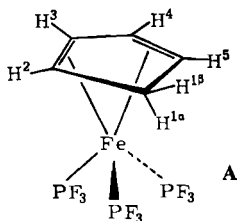
⁴⁾ M. L. H. Green, C. N. Street und G. Wilkinson, Z. Naturforsch. 14b, 783 (1959).

Da beim Austausch von Kohlenmonoxid gegen den stärkeren π -Acceptor Trifluorosphin bisher allgemein eine beträchtliche Stabilisierung der Komplexe festgestellt wurde⁵⁾, konnte erwartet werden, daß bei der Reaktion von Pentakis(trifluorosphin)-eisen(0) mit Cyclopentadien der Cyclopentadien- sowie der Hydridokomplex als stabile Zwischenprodukte isoliert werden könnten. Aufgrund der großen Resistenz von Pentakis(trifluorosphin)-eisen(0) gegenüber Ligandenaustauschreaktionen konnte thermisch keine Substitution von Trifluorosphin durch Cyclopentadien festgestellt werden. Dagegen liefert die vierstündige UV-Bestrahlung der in Äther gelösten Ausgangssubstanzen bei -10° in 63proz. Ausbeute das gelbe, kristalline und luftbeständige π -Cyclopentadien-tris(trifluorosphin)-eisen(0) (1):



Das IR-Spektrum⁶⁾ (Tab. 1) im Bereich der P–F-Valenzschwingungen zeigt fünf starke Absorptionen, deren Habitus denen anderer Dien-tris(trifluorosphin)-eisen(0)-Komplexe gleicht⁷⁾. Es muß daher für das $\pi\text{-C}_5\text{H}_6\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$ -Molekül eine offensichtlich verzerrte C_{3v} -Symmetrie angenommen werden (A).

Die schwache Absorption bei 3067/cm ist charakteristisch für die olefinische C–H-Schwingung in Olefin-Komplexen; sie ist – verbunden mit dem Fehlen einer Absorption bei 3100–3150/cm und dem Auftreten der Absorptionen bei 2832 und 2802/cm ($\nu\text{C–H}$ der Methylengruppe) – ein Beweis für einen Cyclopentadienring.



Das ¹H-NMR-Spektrum⁸⁾ erhärtet die Struktur A von 1. Die Wasserstoffatome H³ und H⁴ erscheinen als Multipllett bei τ 4.83, während das komplexe Signal von H² und H⁵ bei τ 7.31 liegt. Die Methylenwasserstoffatome zeigen zwei durch Kopplung mit den P- und F-Atomen komplizierte Signale bei τ 7.53 für H^{1b} und bei 8.04 für H^{1a}. Der Vergleich mit dem Spektrum des analog konstituierten Eisencarbonylderivats $\pi\text{-C}_5\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ zeigt eine starke Verschiebung der Absorptionen zu höherem Feld, entsprechend einer größeren Abschirmung der Protonen durch die PF₃-Liganden.

Das Massenspektrum⁹⁾ (Tab. 2) zeigt erwartungsgemäß die Abspaltung von drei PF₃-Gruppen zu den Massenpeaks $\text{M}^+ - x\text{PF}_3$ ($x = 0, 1, 2, 3$). Bemerkenswert ist

5) Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 53 (1967).

6) Gerät Beckman IR 10, NaCl-Optik.

7) Th. Kruck und L. Knoll, Chem. Ber., im Druck.

8) Gerät Hochauflösung-Kernresonanz-Spektrometer A-60 der Fa. Varian Ass.; Standard TMS extern.

9) Gerät Atlas-CH4, TO4 Ionenquelle und Rheniumkathode. Für die Aufnahme der Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Vilter.

Tab. 1. IR-Spektrum von Pentakis(trifluorosphin)-eisen(0) und seinen Substitutionsprodukten mit C_5H_6 und $C_5H_5^-$ im Bereich der P–F-Valenzschwingungen (cm^{-1})

Bereich	$Fe(PF_3)_5^{a)}$ ¹⁰⁾	$C_5H_6Fe(PF_3)_3$ 1a)	$C_5H_5Fe(PF_3)_2H$ 2a)	$K[C_5H_5Fe(PF_3)_2]$ 3b)
	νPF	915 sst ^{c)} 901 sst 873 sw 864 sw 851 sst	928 sst 880 st 876 (Sch) 872 (Sch) 862 st	920 sst 890 (Sch) 880 (Sch) 861 (Sch) 853 sst
δPF	543 sst	551 m 532 (Sch) 526 st	553 st 529 st	554 (Sch) 537 sst

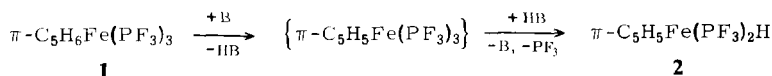
a) In der Gasphase. b) Fest in KBr. c) Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sw = schwach, ssw = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit.

Tab. 2. 20-eV- und 70-eV-Massenspektrum von $\pi-C_5H_6Fe(PF_3)_3$ (1)⁹⁾

<i>m/e</i>	Ion	relat. Intensität	
		20eV	70eV
386	$C_5H_6Fe(PF_3)_3^+$	10.0	5.7
298	$C_5H_6Fe(PF_3)_2^+$	100.0	57.0
297	$C_5H_5Fe(PF_3)_2^+$	3.6	12.6
279	$C_5H_6Fe(PF_3)PF_2^+$	—	ca. 0.1
210	$C_5H_6Fe(PF_3)^+$	51.0	34.0
209	$C_5H_5Fe(PF_3)^+$	0.7	5.7
191	$C_5H_6Fe(PF_2)^+$	—	0.6
144	$Fe(PF_3)^+$	—	9.9
122	$C_5H_6Fe^+$	83.5	100.0
121	$C_5H_5Fe^+$	4.3	46.5

die geringe relative Intensität des Molekülpeaks und die große Häufigkeit der PF_3 -ärmeren Bruchstücke. Die Abspaltung eines H-Atoms vom Cyclopentadien wird erst im 70-eV-Spektrum beim Ion $C_5H_6Fe^+$ wesentlich. Eine intramolekulare Umwandlung des Ions $C_5H_6Fe^+$ in $C_5H_5Fe^+$ kann dem Spektrum nicht entnommen werden.

Damit im Einklang steht die Tatsache, daß es bisher nicht gelungen ist, den reinen Dienkomplex thermisch in das Hydrid **2** umzuwandeln. Vielmehr ist dazu eine als Protonenüberträger fungierende schwache Base erforderlich:



Da offensichtlich schon katalytische Mengen Wasser als Base ausreichen, muß bei der Darstellung von **1** auf absolute Wasserfreiheit der Reaktanden geachtet werden. Die Darstellung von **2** gelingt demnach besonders leicht durch Versetzen einer ätheri-

¹⁰⁾ Th. Kruck und A. Prasz, Z. anorg. allgem. Chem. **356**, 118 (1968).

schen Lösung von **1** mit einigen Tropfen Triäthylamin. Das Hydrid fällt hierbei praktisch quantitativ als orangefarbene und widerlich riechende Flüssigkeit an. Als Nebenprodukt (1–5%) entsteht das Salz $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]^+[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{PF}_3)_2]^-$.

Ein anderer Weg zu **2** kann durch Belichten von $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ und Cyclopentadien in siedendem Äther beschritten werden. Hierbei wird **1** nicht gefaßt. Vielmehr entsteht neben 27% Hydrid **2** in wechselnden Mengen Ferrocen und ein ätherunlöslicher, bei ca. $130^\circ/10^{-3}$ Torr sublimierender Komplex, für den auch anhand seines Massenspektrums keine eindeutige Summenformel angegeben werden kann. Es handelt sich offenbar um einen Eisentrifluorphosphin-Komplex mit polymerem Cyclopentadien wechselnder Zusammensetzung. Jedenfalls konnte hierbei kein eindeutiger Nachweis dafür erbracht werden, daß es sich um den gewünschten Zweikernkomplex $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{PF}_3)_2]_2$ handelt, der die mit $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PF}_3)_2$ ¹¹⁾ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PF}_3)_3$ ¹²⁾ begonnene Reihe der Cyclopentadienyl-metalltrifluorosphine fortgesetzt hätte.

Der orangefarbene, viskose, bei ca. -50° schmelzende Hydridokomplex **2** besitzt einen stechenden, erstickenden Geruch. Während sich das entsprechende CO-Analogue $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}$ schon bei Raumtemperatur zersetzt, ist **2** mit seinem Zersetzungspunkt von 169° weitaus beständiger, ein weiterer Beweis dafür, daß die stabilisierende Wirkung des PF_3 -Liganden die der koordinierten CO-Gruppe gerade bei den komplexen Übergangsmetallhydriden bei weitem übertrifft. Auch gegen Luftsauerstoff ist **2** beträchtlich resistenter.

Das *Infrarotspektrum*⁶⁾ bestätigt das Vorliegen eines π -gebundenen Cyclopentadienylringes. Die für ihn charakteristischen Frequenzen bei 3119, 1114 und 387/cm entsprechen der C–H-Valenz- und der C–H-Deformations- bzw. der Metall-Ring-Schwingung.

Die P–F-Valenzschwingungsbanden (Tab. 1) weisen aufgrund ihrer Struktur auf eine C_5 -Symmetrie des Komplexes und somit auf ein lokalisiertes Wasserstoffatom hin. Sie sind nur geringfügig gegenüber denen des freien Trifluorphosphins verschoben.

Die Absorption mittlerer Intensität bei 1912/cm kann eindeutig auf die Metall-Wasserstoff-Valenzschwingung zurückgeführt werden. Die analoge Deuteriumverbindung liefert nämlich wie erwartet die Fe–D-Valenzfrequenz bei 1430/cm. Beachtung verdient ferner die starke kurzwellige Verschiebung der Fe–H-Valenzfrequenz um 78/cm gegenüber $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}$.

Die kovalente Fe–H-Bindung wird zudem aus dem ¹H-NMR-Spektrum⁸⁾ ersichtlich. Das Multiplett dieser Absorption erscheint bei τ 23.99, ist also verglichen mit dem analogen CO-Komplex um ca. τ 2 zu höherem Feld verschoben. Das Singulett bei τ 4.78 liegt in dem für π -gebundene Cyclopentadienylringe charakteristischen Bereich.

Zur Absicherung der Konstitution wurde außerdem das *Massenspektrum*⁹⁾ aufgenommen (Tab. 3). Schon bei relativ niedriger Anregungsenergie erfolgt eine schrittweise Abspaltung der PF_3 -Gruppen unter Bildung der Ionen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{PF}_3)_{2-x}\text{H}$ ($x = 1$ und 2). Neben diesem Abbau wird außerdem die Abspaltung von Wasserstoff beobachtet. Die dabei auftretenden Ionen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{PF}_3)_{2-x}^+$ ($x = 0, 1$ und 2) werden umso häufiger, je größer x wird.

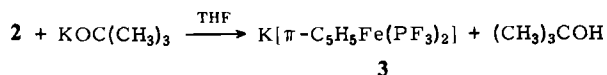
¹¹⁾ Th. Kruck, W. Hieber und W. Lang, *Angew. Chem.* **78**, 208 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 247 (1966).

¹²⁾ Th. Kruck und V. Krause, *Z. Naturforsch.* **27b**, 302 (1972).

Tab. 3. 20-eV- und 70-eV-Massenspektrum von π -C₅H₅Fe(PF₃)₂H (2)⁹⁾

m/e	Ion	relat. Intensität	
		20eV	70eV
298	C ₅ H ₅ Fe(PF ₃) ₂ H ⁺	100.0	77.6
297	C ₅ H ₅ Fe(PF ₃) ₂ ⁺	6.2	6.0
279	C ₅ H ₅ Fe(PF ₃)(PF ₂)H ⁺	—	3.0
210	C ₅ H ₅ Fe(PF ₃)H ⁺	83.9	85.0
209	C ₅ H ₅ Fe(PF ₃) ⁺	17.3	28.1
191	C ₅ H ₅ Fe(PF ₂)H ⁺	6.2	43.8
122	C ₅ H ₅ FeH ⁺	67.9	97.0
121	C ₅ H ₅ Fe ⁺	60.5	100.0

Die Umsetzung von **2** mit Kalium-tert.-butylat in verdünnter THF-Lösung führt zum Salz *Kalium- π -cyclopentadienyl-bis(trifluorosphin)-ferrat* (**3**).



Es ist farblos und stark luft- sowie feuchtigkeitsempfindlich. Zu beachten ist hierbei, daß **2** in jeder Phase der Reaktion im Überschuß bleibt, da anderenfalls sehr leicht ein Fluoraustausch an den PF₃-Liganden durch das Alkoholat-Anion erfolgt. Erwartungsgemäß sind die P—F-Valenzschwingungsfrequenzen von **3** (Tab. 1) gegenüber denen des Hydridokomplexes zu kleineren Wellenzahlen verschoben, entsprechend einer Verstärkung der Fe→PF₃-Rückbindung, die den Doppelbindungsanteil der P—F-Bindung zurückdrängt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten sehr dankbar.

Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reaktanden waren N₂-gesättigt und wasserfrei. Als UV-Lampe diente der Hg-Hochdruckbrenner Q 400 der Quarzlampen-GmbH, Hanau.

π -Cyclopentadien-tris(trifluorosphin)-eisen(0), π -C₅H₆Fe(PF₃)₃ (**1**): 12.0 g (24.2 mMol) Fe(PF₃)₅ werden mit 2 ccm (2.9 g, 44.0 mMol) Cyclopentadien in 50 ccm Äther 4 Stdn. bei -10° in einer Laborglasapparatur belichtet. Der Äther und überschüss. Cyclopentadien werden bei ca. 0—10° i. Wasserstrahlvak. abgezogen, wobei ein gelber Festkörper zurückbleibt. Durch Sublimation bei 30°/10⁻³ Torr können 5.9 g (63.2%, bez. auf Fe(PF₃)₅) des Substitutionsproduktes erhalten werden. **1** ist thermisch bis ca. 180° beständig; eine Zersetzung durch Oxydation erfolgt erst nach mehrstäg. Aufbewahren an der Luft. Die bei 112—114° (geschlossenes Röhrchen) schmelzende Verbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.

IR (cm⁻¹): a) Hexachlorbutadien-Film: 3067 (sw), 2995 (sw), 2932 (sw), 2832 (m), 2802 (m), 1481 (sw), 1393 (m), 1346 (sw), 1262 (sw), 1247 (m), 1080 (sw), 1012 (sw), 609 (sw), 467 (m), 440 (m); — b) Gasphase: 928 (sst), 880 (st), 876 (Sch), 872 (Sch), 862 (st), 551 (m), 532 (Sch), 526 (st).

FeC₅H₆P₃F₉ (385.9) Ber. Fe 14.51 C 15.57 H 1.57 P 24.10

Gef. Fe 14.4 C 15.4 H 1.4 P 24.2

Mol.-Gew. 386 (massenspektrometr., bez. auf ⁵⁶Fe)

π -Cyclopentadienyl-bis(trifluorosphin)-eisenhydrid, π -C₅H₅Fe(PF₃)₂H (2)

a) 12.0 g (24.2 mMol) Fe(PF₃)₅ werden unter Rückfluß mit 2 ccm (2.9 g = 44.0 mMol) Cyclopentadien in 50 ccm Äther 2 Stdn. in einer Laborglasapparatur belichtet. Die Lösung wird von einem dabei gebildeten gelben Niederschlag (sublimiert bei ca. 130°/10⁻³ Torr), der noch nicht identifiziert werden konnte, abfiltriert, dieser mehrmals mit wenig Äther gewaschen und im Filtrat das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüss. Cyclopentadien bei 0–10° i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Aus dem öligen Rückstand kann **2** durch Destillation isoliert und durch wiederholte Destillation bei 40°/10⁻³ Torr gereinigt werden. Ausb. 27% (bez. auf Fe(PF₃)₅).

b) Zu einer Lösung von 1.0 g (2.6 mMol) π -C₅H₆Fe(PF₃)₃ (**1**) in 20 ccm Äther werden unter Rühren 0.1 ccm Triäthylamin in 10 ccm Äther getropft. Nach 30 Min. Erwärmen und Abziehen des Lösungsmittels und des Amins bei 0–10° bleibt **2** als orangefarbenes Öl zurück. Die Reinigung erfolgt durch Destillation bei 40°/10⁻³ Torr. Ausbeute 95–99% (bez. auf **1**), Schmp. ca. –50°.

2 ist thermisch beständig bis 169°. Zersetzung an der Luft tritt erst ab ca. 40° ein. Die gelbe, ölige und erstickend riechende Flüssigkeit ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und ist ausgesprochen hydrophob.

IR (cm⁻¹): a) Hexachlorbutadien-Film: 3119 (sw), 1912 (m) Fe-H-strech, 1782 (ssw, br), 1684 (ssw, br), 1433 (m), 1360 (ssw), 1114 (sw), 1064 (sw), 1016 (m), 1000 (m); – b) Gasphase: 920 (sst), 890 (Sch), 880 (Sch), 861 (Sch), 853 (sst), 736 (m), 616 (m), 553 (st), 529 (st), 449 (st), 387 (m).

FeC₅H₆P₂F₆ (297.9) Ber. Fe 18.77 P 20.80 C 20.15 H 2.02

Gef. Fe 18.6 P 19.7 C 20.9 H 2.9

Mol.-Gew. 298 (massenspektrometr., bez. auf ⁵⁶Fe)

π -Cyclopentadienyl-bis(trifluorosphin)-eiseudeuterid, π -C₅H₅Fe(PF₃)₂D: 0.50 g (1.70 mMol) **2** werden zusammen mit einem Überschuß D₂SO₄ 6 Stdn. in einer N₂-Atmosphäre gerührt. Die Emulsion wird mit Pentan ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufarbeitung wie vorstehend wurde IR-spektroskopisch identifiziert; ν Fe–D 1429/cm (m) (Reinsubstanz zw. KBr-Blättchen).

Kalium- π -cyclopentadienyl-bis(trifluorosphin)-ferrat, K[π -C₅H₅Fe(PF₃)₂] (3): 0.50 g (1.70 mMol) **2** in 20 ccm THF werden unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 0.16 g (0.14 mMol) KOC(CH₃)₃ in 50 ccm THF versetzt. 0.5 Stdn. wird nachgerührt. Nach Einengen und Versetzen mit Pentan fällt ein weißer Niederschlag. Er wird abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.4 g (86%, bez. auf KOC(CH₃)₃).

FeKC₅H₅P₂F₆ (336.0) Ber. Fe 16.66 P 18.43 K 11.63 Gef. Fe 17.1 P 18.0 K 10.9

Triäthylammonium- π -cyclopentadienyl-bis(trifluorosphin)-ferrat, [N(C₂H₅)₃H][π -C₅H₅Fe(PF₃)₂]: Bei der Synthese von π -C₅H₅Fe(PF₃)₂H (**2**) gemäß Verfahren b) bleibt beim Abdestillieren von **2** aus dem orangefarbenen Rohprodukt ein braunes Öl zurück. Daraus erhält man durch wiederholtes Umkristallisieren aus THF/Pentan farblose Kristalle des Salzes mit einer Ausb. von 1–5% (bez. auf Fe(PF₃)₅).

IR (cm⁻¹, fest in KBr): 882 (m, br), 833 (sst, Sch), 817 (sst, Sch), 809 (sst, br), 792 (sst, Sch); 550 (m), 529 (st).