

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

108. Jahrg. Nr. 8

S. 2487 – 2826

Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe, XIX¹⁾

Tetracarbonyl(organometallphosphin)eisen-Komplexe

*Herbert Schumann**, *Lutz Rösch*, *Heinz-Jürgen Kroth*, *Heinrich Neumann* und *Brigitte Neudert*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 23. Januar 1975

Pentacarbonyleisen reagiert bei UV-Bestrahlung mit Tri(*tert*-butyl)phosphin (1), Di(*tert*-butyl)-trimethylsilyl-, -germyl- bzw. -stannylphosphin (2–4), *tert*-Butylbis(trimethylsilyl-, -germyl- bzw. -stannyl)phosphin (5–7) sowie mit Tris(trimethylsilyl-, -germyl- bzw. -stannyl)phosphin (8–10) unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung entsprechender Tetracarbonyl(organometallphosphin)eisen(0)-Komplexe 1a–10a. Die Infrarot-, Raman-, ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren werden diskutiert.

Organometal phosphine-substituted Transition Metal Complexes, XIX¹⁾

Tetracarbonyl(organometal phosphine)iron Complexes

Pentacarbonyliron reacts under u. v. irradiation with tri(*tert*-butyl)phosphine (1), di(*tert*-butyl)-trimethylsilyl-, -germyl- and -stannylphosphine (2–4), *tert*-butylbis(trimethylsilyl-, -germyl- and -stannyl)phosphine (5–7) as well as with tris(trimethylsilyl-, -germyl- and -stannyl)phosphine (8–10) with displacement of one CO-ligand and formation of the corresponding tetracarbonyl(organometal phosphine)iron complexes 1a–10a. The i. r., Raman, ¹H n. m. r., and ³¹P n. m. r. spectra of the complexes are discussed.

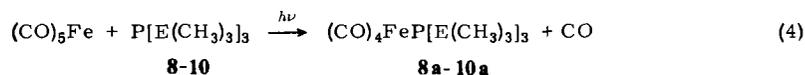
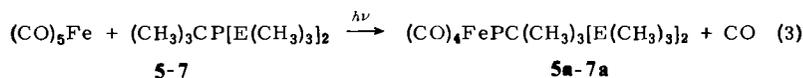
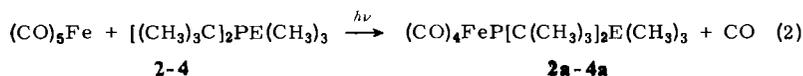
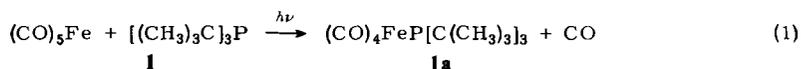
Metallcarbonyle reagieren mit σ -Donatoren, wie sie Organophosphine und organometallsubstituierte Phosphine darstellen, unter Verdrängung von CO-Gruppen. Kürzlich berichteten wir über die Ergebnisse unserer Untersuchungen an einer systematischen Reihe von Tricarbonyl(organometallphosphin)nickel(0)-Komplexen¹⁾. In Fortführung

¹⁾ XVIII. Mittel.: *H. Schumann*, *L. Rösch*, *H. Neumann* und *H.-J. Kroth*, *Chem. Ber.* **108**, 1630 (1975).

dieser Arbeiten wird nachfolgend über Tetracarbonyleisen(0)-Komplexe mit Trimethyl-Element-IVb-phosphinen als fünftem, an das zentrale Eisenatom gebundenem Liganden berichtet²⁾.

Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung von Monosubstitutionsprodukten des Pentacarbonyleisens kann auf verschiedenen Wegen erfolgen³⁻⁵⁾. Zur Synthese von Tetracarbonyl(organometallphosphin)eisen-Komplexen erweist sich jedoch die photochemische Methode⁶⁾ als besonders gut geeignet. Dazu bestrahlt man Lösungen von Pentacarbonyleisen und Tri(*tert*-butyl)-phosphin (1), Di(*tert*-butyl)trimethylsilyl-, -germyl- bzw. -stannylphosphin (2-4), *tert*-Butylbis(trimethylsilyl-, -germyl- bzw. -stannyl)phosphin (5-7) oder Tris(trimethylsilyl-, -germyl- bzw. -stannyl)phosphin (8-10) in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur 1-3 Stunden mit UV-Licht. Unter Abspaltung von nur einer CO-Gruppe entstehen die Komplexe **1a-10a** in Ausbeuten zwischen 50 und 90%.



E	Si	Ge	Sn
	2,2a	3,3a	4,4a
	5,5a	6,6a	7,7a
	8,8a	9,9a	10,10a

Nach mehrtägigem Aufbewahren der Reaktionslösung bei -70°C fallen die Verbindungen **1a-10a** in Form von bräunlich gefärbten Pulvern aus, welche durch Waschen mit Pentan und anschließende Sublimation bei 10^{-6} Torr und 50°C gereinigt werden können. In reiner Form sind diese Eisenkomplexe gelbe Kristalle, die in Benzol monomer vorliegen. Bei Zutritt von Luftsauerstoff werden die Verbindungen rasch zu schmierigen braunroten, paramagnetischen Substanzen oxidiert.

²⁾ Über einen Teil dieser Verbindungen haben wir schon früher berichtet. Da es damals jedoch nicht möglich war, sämtliche hier besprochenen spektroskopischen Daten zu erhalten, war eine Neudarstellung notwendig. Siehe: H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, Chem. Ber. **103**, 2350 (1970).

³⁾ E. W. Abel und F. G. A. Stone, Quart. Rev. **24**, 498 (1970).

⁴⁾ H. L. Conder und M. Y. Darensbourg, J. Organomet. Chem. **67**, 93 (1974).

⁵⁾ F. A. Cotton und J. M. Troup, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3438 (1974).

⁶⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3613 (1969).

Tab. 1 (Fortsetzung)

Zuordnung	1a		2a		5a		8a	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE	IR	RE
$\nu_{as}PC_3, PC_2$	585 m	591 (0)	598 Sch	582 (Sch)				
ν_sPC_3, PC_2, PC	562 s	568 (1) 551 (0)	572 s	571 (1)		571 (0)		
$\delta_{as}FeCO(\ddot{a}q)$	538 m	543 (Sch)	539 m	545 (0)	530 s	540 (0)	526 s	524 (0)
$\nu_{as}FeC(\ddot{a}q)$ und $\nu_sFeC(ax)$	502 Sch 490 m	510 (2) 502 (2)	500 s 475 Sch 468 m	509 (3)		499 (1)	485 s 446 m	500 (1)
$\nu_{as}PSi_{1,2,3}$ δCC_3	470 Sch	473 (Sch)						
$\nu_sFeC(\ddot{a}q)$	432 s	441 (3)	435 s	439 (5)			446 m	440 (4)
$\delta FeCO$	420 Sch	422 (Sch)				410 (Sch)	418 s	424 (Sch)
δCC_3	392 Sch	393 (0)	388 s					
$\delta PC, \delta$		303 (2)	300 s	298 (2)	305 s	300 (0)	295 s	300 (0)
$\delta_{as}PC_3, SiC_3$		258 (0)		242 (1)				253 (0)
δ_sSiC_3						218 (1)		230 (0)
$\delta PSi_2, PSi_3$						195 (1)		200 (1)
$\nu FeP?$		217 (0)						192 (Sch)
δFeC und δPSi und $\delta CFeP$		171 (3) 135 (Sch) 121 (10) 103 (Sch) 85 (Sch) 71 (Sch)		165 (1)		185 (0)		175 (Sch)
				110 (10)		155 (Sch) 111 (10)		130 (Sch) 108 (10)
				65 (Sch)		68 (1)		63 (1) 40 (0)

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457, in Nujol-Suspension zwischen CsI-Küvetten. Die Bereiche der Absorptionen des Nujols sind ausgespart.

b) Raman-Spektrophotometer, Cary 82, in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647,1 nm.

Tab. 2. IR-Absorptionen^{a)} und Raman-Emissionen^{b)} der Komplexe **3a**, **6a** und **9a** in cm^{-1} (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	3a		6a		9a		
	IR	RE	IR	RE	IR	RE	
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ und Oberschwing.		2983 (0) 2915 (1)		2994 (Sch) 2972 (0) 2919 (1) 2912 (1) 2980 (Sch)		2985 (0) 2914 (1) 2805 (Sch)	
		2870 (Sch)					
	νCO	2042 st 1964 st 1924 sst 1890 s	2033 (1) 1953 (2) 1930 (Sch) 1914 (1)	2040 st 1962 st 1923 sst 1890 s	2034 (1) 1958 (2) 1920 (2)	2040 st 1961 st 1923 sst 1890 s	2033 (0) 1957 (1) 1934 (Sch) 1919 (1)
δCH_3 und $\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$ und ρCH_3		1473 (0) 1465 (0) 1451 (0) 1417 (0) 1371 (0)		1462 (0)		1469 (0) 1447 (0) 1414 (0)	
		1250 s 1237 s	1254 (0) 1249 (0)	1245 s 1235 s	1255 (0) 1242 (0)	1245 s 1237 s	1255 (0) 1238 (0) 1197 (0)
		1169 m 1018 s 930 s	1170 (0) 1017 (0) 932 (0)	1165 s 1012 s 929 s	1014 (0) 935 (0)	1165 s	1172 (0)
	$\rho\text{CH}_3(\text{Ge})$	832 m		832 Sch 820 st		830 Sch 818 st	
	$\nu_{\text{s}}\text{CC}_3$	805 s	808 (1)		813 (0)		
	$\delta_{\text{as}}\text{FeCO}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	630 Sch	631 (0)	628 Sch	628 (0)	627 Sch	632 (0)
$\delta_{\text{as}}\text{FeCO}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	623 st		621 sst		620 st		
$\nu_{\text{as}}\text{GeC}_3, \nu_{\text{as}}\text{PC}_2$	591 s	589 (1)	595 m	599 (3)	600 m	604 (2)	
νPC				580 (Sch)			
$\nu_{\text{s}}\text{GeC}_3, \nu_{\text{s}}\text{PC}_2$	568 s	573 (2)	565 s	573 (6)	562 s	672 (5)	
$\delta_{\text{as}}\text{FeCO}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	538 m	542 (0)	530 s	535 (1) 514 (Sch)	520 s	533 (0)	
$\nu_{\text{as}}\text{FeC}(\ddot{\text{a}}\text{q}), \nu_{\text{s}}\text{FeC}(\text{ax})$	495 s	500 (2)	490 s	498 (4)	485 s	490 (2)	
δCC_3	468 s	478 (Sch)					
$\nu_{\text{s}}\text{FeC}(\ddot{\text{a}}\text{q})$		442 (4)	439 s	441 (6)		441 (3)	
$\nu\text{GeP}, \nu_{\text{as}}\text{Ge}_{2,3}\text{P}$		387 (0) 295 (Sch)	382 s	385 (1)	425 s 391 s	396 (1)	
	δPGeC_2	232 (2) 220 (Sch) 205 (Sch)					
$\nu\text{FeP?}$		173 (2)		208 (5) 172 (2)		202 (3) 169 (4)	
$\delta_{\text{as}}\text{GeC}_3$		160 (Sch)		161 (1)			
$\delta_{\text{as}}\text{FeC}(\text{ax})$		122 (10)		109 (10)		104 (10)	
δFeC und $\delta\text{Ge}_{2,3}\text{P}$ δGePC_2		113 (Sch) 86 (5)		95 (Sch) 76 (Sch) 63 (Sch) 46 (Sch)		96 (Sch) 69 (Sch)	
		57 (Sch)					

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrometer 457, in Nujol-Suspension zwischen CsJ-Küvetten. Die Bereiche der Absorptionen des Nujols sind ausgespart.

b) Raman-Spektrophotometer, Cary 82, in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm.

Tab. 3. IR-Absorptionen^{a)} und Raman-Emissionen^{b)} der Komplexe **4a**, **7a** und **10a** in cm^{-1} (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	4a		7a		10a		
	IR	RE	IR	RE	IR	RE	
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	}	2981 (0)		2975 (0)		2985 (0)	
		2969 (0)		2921 (1)			
		2922 (1)		2902 (Sch)		2928 (1)	
		2900 (Sch)					
		2870 (0)		2870 (Sch)			
νCO	}	2039 st	2030 (0)	2038 st	2031 (0)	2038 st	2027 (0)
		1960 st	1953 (1)	1963 st	1954 (1)	1955 m	1951 (1)
		1923 sst	1923 (Sch)	1923 sst	1924 (1)	1921 sst	1925 (1)
			1910 (1)		1910 (1)		1902 (1)
δCH_3 und $\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$ und ρCH_3	}		1464 (0)		1460 (0)		
			1444 (0)				
			1204 (1)		1203 (1)		1210 (1)
			1191 (1)		1192 (1)	1186 m	1194 (1)
		1168 m		1168 m	1170 (Sch)		
$\nu_{\text{s}}\text{CC}_3$	}	1012 s	1017 (0)	1012 s	1012 (0)		
		930 s	934 (0)		932 (0)		
$\rho\text{CH}_3\text{Sn}$	808 Sch	809 (0)	805 Sch	810 (0)			
$\delta_{\text{s}}\text{FeCO}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	770 st		770 m		760 sst		
$\delta_{\text{as}}\text{FeCO}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	629 Sch	629 (0)	622 st	635 (0)	619 st		
$\delta_{\text{as}}\text{FeCO}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	621 st						
$\delta_{\text{as}}\text{FeCO}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	608 Sch		608 Sch		610 Sch		
$\nu_{\text{as}}\text{PC}_2$		582 (Sch)					
$\nu_{\text{s}}\text{PC}_2, \nu\text{PC}$		573 (0)		572 (0)			
$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3, \delta_{\text{as}}\text{FeCO}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	530 m	531 (5)	529 m	531 (5)	528 st	534 (5)	
$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$	505 m	513 (7)	505 s	513 (9)	502 st	514 (10)	
$\nu_{\text{as}}\text{FeC}(\ddot{\text{a}}\text{q}), \nu_{\text{s}}\text{FeC}(\text{ax})$	490 s	490 (Sch)	490 s	502 (Sch)	490 s	502 (Sch)	
				472 (Sch)			
$\nu_{\text{s}}\text{FeC}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	433 s	440 (3)		441 (4)		441 (3)	
δFeCO	420 s	421 (Sch)		422 (Sch)	420 s		
δCC_3		389 (0)		389 (0)			
$\nu\text{PSn}, \nu_{\text{as}}\text{PSn}_2, \text{PSn}_3$	370 s	375 (0)		373 (0)	350 m	358 (1)	
$\delta\text{C}_2\text{PSn}, \delta\text{CPSn}_2$		240 (0)		243 (0)			
$\delta_{\text{as}}\text{SnC}_3$		192 (5)		191 (5)			
$\nu\text{PFe?}$		163 (4)		160 (5)		150 (7)	
$\delta_{\text{as}}\text{FeC}(\text{ax}), \delta_{\text{s}}\text{SnC}_3$		119 (Sch)		119 (Sch)		125 (8)	
$\delta_{\text{as}}\text{FeC}(\ddot{\text{a}}\text{q})$		101 (10)		105 (10)		102 (Sch)	
$\delta_{\text{s}}\text{FeC}(\ddot{\text{a}}\text{q})$		76 (Sch)		75 (Sch)		75 (8)	
		52 (Sch)		55 (Sch)			
δNiPSn		31 (Sch)					

^{a)} Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrometer 457, in Nujol-Suspension zwischen CsJ-Küvetten. Die Bereiche der Absorptionen des Nujols sind ausgespart.

^{b)} Raman-Spektrophotometer, Cary 82, in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm.

Spektroskopische Untersuchungen

Schwingungsspektren

Zur Aufnahme der Infrarot-Spektren wurden die Komplexe **1a**–**10a** in Nujol suspendiert ($250\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), zur Aufnahme der Ramanspektren wurden die Verbindungen in Substanz verwendet. Die gefundenen Banden sind in den Tabellen 1–3 aufgeführt und weitgehend zugeordnet. Zusätzlich wurden die Komplexe im Bereich ihrer CO-Valenzschwingungen in Form von Pentanlösungen vermessen (Tab. 4), wobei es bei der Aufnahme der Ramanspektren möglich war, Polarisationsmessungen durchzuführen.

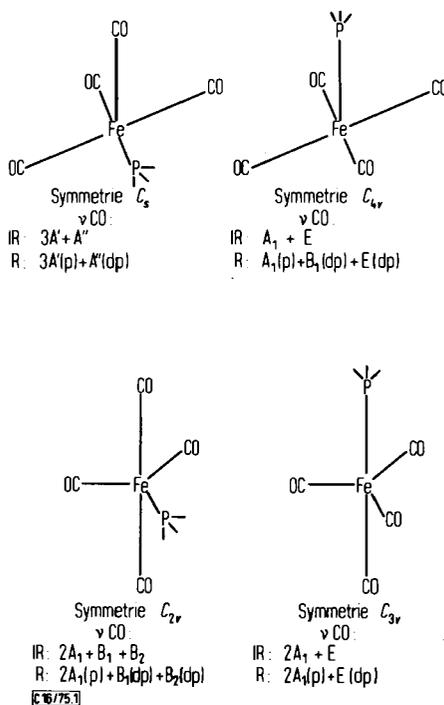


Abb. 1. Mögliche Ligandenanordnungen bei Verbindungen $(\text{CO})_4\text{FeP}$

Wird im Pentacarbonylisen eine CO-Gruppe durch einen andersartigen Liganden ersetzt, wie dies für die Eisencarbonylkomplexe **1a**–**10a** zutrifft, so besteht grundsätzlich die Möglichkeit zur Ausbildung von vier Stereoisomeren mit jeweils unterschiedlicher Lokalsymmetrie am Eisen und damit unterschiedlicher Zahl und Art infrarot- und ramanaktiver CO-Valenzschwingungen. Bei quadratisch-pyramidaler Ligandenanordnung um das zentrale Eisen kann das Phosphinmolekül eine Position in der Basisfläche oder die Pyramidenspitze besetzen und bei trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung eine äquatoriale oder axiale Position einnehmen (Abb. 1).

Wie die meisten bisher in der Literatur beschriebenen Monosubstitutionsprodukte des Pentacarbonyleisens⁷⁻¹⁰⁾ weisen auch die Verbindungen **1a**–**10a** in Pentanlösung drei Banden im CO-Valenzschwingungsbereich auf (Tab. 4) und sollten daher die Symmetrie C_{3v} besitzen, d. h. eine trigonale Bipyramide mit dem Phosphinliganden in axialer Position bilden. Nicht im Einklang mit dieser Annahme stehen dagegen die Ergebnisse der Polarisationsmessungen im Ramanspektrum. Anstelle von zwei polarisierten und einer depolarisierten Bande findet man nur eine, nahezu völlig polarisierte und zwei eindeutig depolarisierte Banden (Abb. 2), eine Feststellung, die auch von *Bigorgne* bei seinen Untersuchungen an analogen Tetracarbonyleisen-Komplexen mit Trimethylphosphin, -arsin bzw. -stibin als fünftem Liganden gemacht wurde⁷⁾. Die endgültige Entscheidung über dieses Problem lieferte das Ergebnis der von uns soeben an Tetracarbonyl[tri(*tert*-butyl)phosphin]eisen¹¹⁾ durchgeführten Kristallstrukturanalyse. Es besagt, daß diese Verbindung prinzipiell die Struktur einer trigonalen Bipyramide mit dem Phosphinliganden in axialer Position besitzt. Letzterer drängt lediglich die drei in äquatorialer Stellung gebundenen CO-Liganden geringfügig in Richtung auf die axial gebundene CO-Gruppe aus der Ebene heraus. Diese Störung der Symmetrie erklärt das zunächst unerwartete Erscheinungsbild der Ramanspektren.

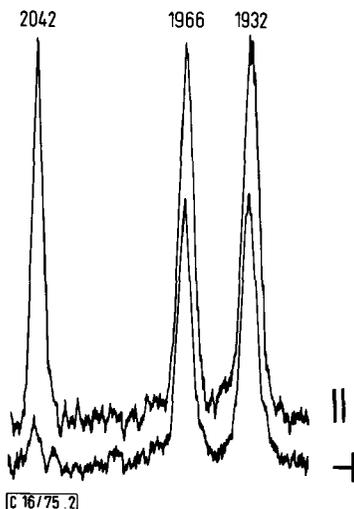


Abb. 2. Raman-Spektrum (1900 bis 2060 cm^{-1}) von Tetracarbonyltris(trimethylsilyl)phosphineisen (**8a**) in Pentanlösung. Polarisationsmessung, Cary 82, Krypton-Laser, 647.1 nm

Daß sowohl die von den reinen Substanzen (Raman) als auch die von deren Nujol-suspensionen (IR) aufgenommenen Schwingungsspektren mehr als die durch die Symmetrie C_{3v} geforderte Zahl an CO-Banden aufweisen – eine Tatsache, die uns früher

⁷⁾ M. *Bigorgne*, *J. Organomet. Chem.* **24**, 211 (1970).

⁸⁾ A. F. *Clifford* und A. K. *Mukherjee*, *Inorg. Chem.* **2**, 151 (1963).

⁹⁾ F. A. *Cotton* und R. V. *Parish*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1440.

¹⁰⁾ E. O. *Fischer*, H.-J. *Beck*, G. G. *Kreiter*, J. *Lynch*, J. *Müller* und E. *Winkler*, *Chem. Ber.* **105**, 162 (1972).

¹¹⁾ J. *Pickardt*, H. *Rösch* und H. *Schumann*, in Vorbereitung.

Tab. 4. CO-Valenzschwingungen der Verbindungen **1a** – **10a** in cm^{-1} , vermessen in Pentan-Lösung (p = polarisiert, dp = depolarisiert)^{a)}

Verbindung	$A_1(\ddot{a}q)$	$A_1(ax)$	E
1a $(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$	2045 p	1968 dp	1931 dp
2a $(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3][\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	2045 p	1968 dp	1931 dp
3a $(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3][\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	2044 p	1968 dp	1932 dp
4a $(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3][\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	2041 p	1968 dp	1930 dp
5a $(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$	2045 p	1968 dp	1928 dp
6a $(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$	2044 p	1968 dp	1932 dp
7a $(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$	2042 p	1968 dp	1931 dp
8a $(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$	2042 p	1966 dp	1931 dp
9a $(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$	2042 p	1966 dp	1932 dp
10a $(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$	2039 p	1965 dp	1929 dp

a) Da die Lage der Banden im Infrarot- und im Ramanspektrum nahezu identisch ist, sind nur die Raman-Linien angeführt. Zusätzlich tritt in den IR-Spektren aller Verbindungen noch eine sehr schwache Bande bei 1890 cm^{-1} auf. Aufgrund ihres Abstandes zur E-Bande und ihrer Intensität kann sie mit einiger Sicherheit als ^{13}CO -Satellitenbande zugeordnet werden.

 Tab. 5. Vergleich der Element-IVb-Kohlenstoff- und Phosphor-Kohlenstoff-Valenzschwingungen der Komplexe (K) und der freien Phosphine (L). (Es sind die Mittelwerte aus IR und Raman angegeben. $\Delta_1 = \nu_2\text{MC}_3(\text{L}) - \nu_2\text{MC}_3(\text{K})$, $\Delta_2 = \nu_{as}\text{MC}_3(\text{L}) - \nu_{as}\text{MC}_3(\text{K})$, $\Delta_3 = \nu_s\text{PC}(\text{L}) - \nu_s\text{PC}(\text{K})$, $\Delta_4 = \nu_{as}\text{PC}(\text{L}) - \nu_{as}\text{PC}(\text{K})$)

Verbindung	$\nu_s(\text{K})$	$\nu_s(\text{L})$	νMC_3		$\nu_{as}(\text{K})$	$\nu_{as}(\text{L})$	Δ_2	$\nu_s(\text{K})$	$\nu_s(\text{L})$	νPC		Δ_4
			Δ_1	Δ_3						$\nu_{as}(\text{K})$	$\nu_{as}(\text{L})$	
1, 1a	635	631	-4	687	684	-3	565	564	-1	588	591	+3
2, 2a	570	565	-5	590	587.5	-2.5	571	571	0	590	590	0
3, 3a	509	505	-4	530	517.5	-12.5	573	568	-3	590	590	0
4, 4a	633	634	+1	692	685.5	-6.5	571	578	+7	582	590	+8
5, 5a	569	566	-3	597	593.5	-3.5	580	582	+2	582	590	+8
6, 6a	509	507	-2	530	522	-8	572	577	+5	582	590	+8
7, 7a	632	630.5	-1.5	692	689	-3	572	577	+5	582	590	+8
8, 8a	567	564	-3	602	594	-8	572	577	+5	582	590	+8
9, 9a	508	508.5	+1.5	531	523	-8	572	577	+5	582	590	+8
10, 10a	508	508.5	+1.5	531	523	-8	572	577	+5	582	590	+8

dazu verleitete, den Verbindungen die Symmetrie C_{2v} zuzuordnen —, läßt sich mit einer durch die Kristallsymmetrie verursachten Bandenaufspaltung erklären. Aufschluß über die in den Komplexen herrschenden Bindungsverhältnisse sind von den Spektren der Pentanlösungen zu erwarten, da man hier annehmen kann, daß die einzelnen Moleküle von ihrer Umgebung weitgehend unbeeinflusst sind. Ein Vergleich der in Tab. 4 für die CO-Valenzschwingungen angegebenen Wellenzahlen zeigt, daß bei allen zehn Verbindungen die Banden in ihrer Lage nur geringfügig differieren. Veränderungen der Bindungsverhältnisse in den Komplexen, die ihrerseits Rückschlüsse auf Unterschiede in den Bindungsverhältnissen der Phosphinliganden, insbesondere im Hinblick auf ($p \rightarrow d$)- π -Wechselwirkungen zwischen Phosphor und den höheren IVb-Elementen, zuließen, können nicht festgestellt werden. Dies steht im Einklang mit unseren Untersuchungen an analogen Nickelkomplexen¹⁾. Die Fe—CO- und Fe—C-Deformationsschwingungen sowie die Fe—C-Valenzschwingungen haben bei allen zehn Verbindungen ähnliches Aussehen, differieren in ihrer Lage nur wenig und wurden durch Vergleich mit Literaturwerten^{7, 12)} zugeordnet. Obgleich ein Teil dieser Banden mit Absorptionen der Phosphinliganden zusammenfallen, lassen sie sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Intensitäten im Infrarot- und Ramanspektrum doch zuordnen (Tabellen 1–3).

Die Zuordnung der Schwingungen der Phosphinliganden, die durch Vergleich mit den Spektren der analogen Nickelkomplexe¹⁾ sowie der freien Phosphine¹³⁾ erfolgte, gelingt nicht immer zweifelsfrei. Die Schwingungen der Methylgruppen, sowie die Phosphor- und Element-IVb-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zeigen, bezogen auf die entsprechenden Schwingungen in den freien Phosphinen, nur geringe Veränderungen (Tab. 5). Die Fe—P-Valenzschwingung, die im Bereich von $169\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten ist^{7, 14)}, wird im Falle der hier beschriebenen Verbindungen, in welchen der Phosphor zum Teil mit sehr schweren Substituenten verbunden ist, zwischen 150 und 175 cm^{-1} auftreten. Die in den Tabellen 1–3 getroffenen Zuordnungen können jedoch nur als Vorschlag angesehen werden, da in diesem Bereich mehrere Deformationsschwingungen, insbesondere die der Element-IVb-Kohlenstoff-Bindung auftreten und zu Bandenüberlagerungen Anlaß geben. Auch ist eine Kopplung mit Phosphor-Element-IVb-Valenzschwingungen nicht auszuschließen. Aus den gleichen Gründen ist es auch nur schwer möglich, die Deformationsschwingungen des inneren Gerüsts am Phosphor sicher zuzuordnen.

¹H-NMR-Spektren

Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **1a**–**10a** erfolgte an ca. 10proz. benzolischen Lösungen. Unser besonderes Interesse galt hierbei den Kopplungskonstanten $J(^1\text{HCC}^3\text{P}) = J(\text{I})$ bzw. $J(^1\text{HCE}^3\text{P}) = J(\text{II})$. Die Werte der Kopplungskonstanten sind in Tab. 6 unter $J(\text{I})_{\text{K}}$ und $J(\text{II})_{\text{K}}$ angegeben, zum Vergleich sind die entsprechenden Werte $J(\text{I})_{\text{L}}$ und $J(\text{II})_{\text{L}}$ für die freien Phosphine aufgeführt. Bildet man den Quotienten

$$\frac{\Delta J}{J_{\text{L}}} = \frac{J_{\text{Komplex}} - J_{\text{Ligand}}}{J_{\text{Ligand}}}$$

¹²⁾ M. Bigorgne, A. Loutellier und M. Pankowski, J. Organomet. Chem. **23**, 201 (1970).

¹³⁾ H. Schumann und L. Rösch, Chem. Ber. **107**, 854 (1974).

¹⁴⁾ J. G. Verkade, Coord. Chem. Rev. **9**, 1 (1972/73).

so eliminiert man dadurch den unterschiedlichen Einfluß der verschiedenen $E(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen und erhält eine spezifische Größe für die mit der Komplexbildung verbundene Änderung der Bindungsverhältnisse am Phosphor. Die beiden Reihen der $\Delta J/J_L$ -Werte ergeben eine andere Rangfolge der Verbindungen als dies bei den analogen Nickelkomplexen¹⁾ der Fall ist. Ihr Verlauf läßt jedoch keine Rückschlüsse auf bedeutsame ($p \rightarrow d$)- π -Wechselwirkungen zwischen Phosphor und den Elementen Silicium, Germanium und Zinn zu.

Reihe I [für $J(\text{I})$]: $2 < 4 < 3 < 5 < 7 < 1 < 6$

Reihe II [für $J(\text{II})$]: $5 < 8 < 2 < 9 < 6 < 3 < 7 < 4 < 10$

Tab. 6. Kopplungskonstanten $J(^1\text{HCC}^{31}\text{P}) = J(\text{I})$ und $J(^1\text{HCE}(\text{IVb})^{31}\text{P}) = J(\text{II})$ der Komplexe (J_K) und der freien Phosphine (J_L). Angaben in Hz

Verbindung	$J_K(\text{I})$	$J_L(\text{I})$	$\frac{\Delta J}{J_L}(\text{I})$	$J_K(\text{II})$	$J_L(\text{II})$	$\frac{\Delta J}{J_L}(\text{II})$
1, 1a	12.4	9.6	0.292			
2, 2a	13.6	11.0	0.236	4.25	3.3	0.288
3, 3a	13.9	11.0	0.263	4.0	2.6	0.539
4, 4a	14.3	11.4	0.254	2.5	1.4	0.785
5, 5a	14.9	11.6	0.284	4.7	4.0	0.175
6, 6a	15.4	11.9	0.294	4.6	3.3	0.394
7, 7a	15.7	12.2	0.287	3.0	1.7	0.765
8, 8a				5.2	4.4	0.183
9, 9a				4.9	3.7	0.324
10, 10a				3.6	1.9	0.895

³¹P-NMR-Spektren

Die ³¹P-NMR-Spektren der Komplexe **1a**–**10a** wurden an unterschiedlich konzentrierten Lösungen der Verbindungen in Hexadeuteriobenzol aufgenommen. Die protonenentkoppelten Spektren zeigen erwartungsgemäß ein Singulett als Hauptsignal¹⁵⁾. Seine jeweilige Lage ist in Tab. 7 unter δ_K angegeben. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Werte für die freien Phosphine aufgeführt (δ_L) und in Anlehnung an *Grim* et al.¹⁶⁾ die Koordinationsverschiebung $\Delta = \delta_K - \delta_L$ berechnet, die als gewisses Maß für die Änderung der elektronischen Umgebung am Phosphor dienen kann. Der Wert bewegt sich bei den hier besprochenen Verbindungen zwischen 36.7 und 60.7 ppm. Einen weit besseren Einblick in die Zusammenhänge der ³¹P-NMR-chemischen Verschiebungen der Liganden und der Komplexe liefert Abb. 3, in der die δ_K -Werte gegen die δ_L -Werte aufgetragen sind. Die Tatsache, daß dabei eine geneigte Gerade resultiert, deutet darauf hin, daß sich die elektronische Umgebung am Phosphor naturgemäß beim Übergang vom freien Liganden zum Komplex ändert, jedoch innerhalb der beiden Verbindungsreihen keine grundlegenden Unterschiede in den Bindungen am Phosphor auftreten.

¹⁵⁾ Im Falle der Silicium- und Zinn-Verbindungen treten noch Satellitenbanden auf, hervorgerufen durch Kopplung mit den NMR-aktiven Kernen dieser Elemente.

¹⁶⁾ S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5573 (1967).

Tab. 7. Chemische Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale der Komplexe (δ_K) und der freien Phosphine (δ_L). (Varian XL 100-15, δ -Werte in ppm; 85proz. Phosphorsäure als externer Standard, Substanzen in Hexadeuteriobenzol gelöst). $\Delta = \delta_K - \delta_L$

Verbindung	δ_K	δ_L	Δ
1, 1a	-123.2	-62.5	-60.7
2, 2a	-49.6	3.2	-52.8
3, 3a	-65.8	-14.3	-51.5
4, 4a	-63.0	-20.7	-42.3
5, 5a	62.7	108.4	-45.7
6, 6a	31.6	82.3	-50.7
7, 7a	62.5	111.1	-48.6
8, 8a	214.5	251.2	-36.7
9, 9a	176.1	228.5	-52.4
10, 10a	270.0	328.6	-58.6

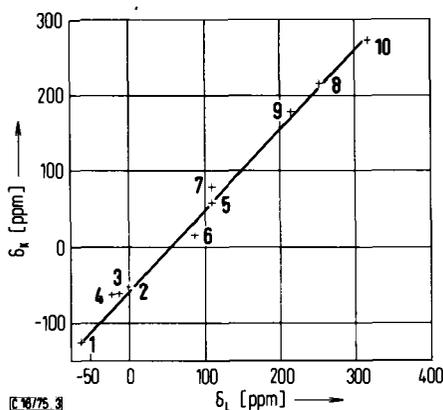


Abb. 3. Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum der Komplexe δ_K und der freien Liganden δ_L

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon durchgeführt.

Darstellung der Verbindungen 1a – 10a: Eine Lösung von 2.0 g (0.01 mol) Pentacarbonylisen in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird mit 0.01 mol des jeweiligen Phosphins versetzt und unter magnetischem Rühren mit UV-Licht (Quarzlampe Q 81 Hanau) bestrahlt. Der Verlauf der Reaktion wird durch Messen der abgespaltenen Menge Kohlenmonoxid verfolgt. Hierzu wird ein mit Wasser gefüllter Gasometer mit vorgeschalteten Trockenrohren (P_2O_5 und Silicagel) verwendet. Nach Abspaltung der berechneten Menge Kohlenmonoxid (ca. 70–90 min) entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., kristallisiert das zurückbleibende Rohprodukt mehrmals aus Pentan

um und sublimiert es abschließend bei 40–50°C/10⁻⁶ Torr. Die Rohausbeuten liegen zwischen 50 und 70%. In Tab. 8 sind für die hier erstmals beschriebenen Verbindungen **2a**, **3a**, **5a**, **6a** und **7a** die Analysendaten aufgeführt. Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte trat stets Zersetzung ein.

Tab. 8. Analysenwerte der Komplexe **2a**, **3a**, **5a**, **6a** und **7a**

Tetracarbonyl-.....eisen(0)	Summenformel Zers.-P.	Mol.- Masse ^{a)}	Analyse		
			C	H	P
2a -di(<i>tert</i> -butyl)trimethylsilylphosphin-	C ₁₅ H ₂₇ FeO ₄ PSi 65°C	Ber. 386.30 Gef. 389.0	46.64	7.05	8.02
			46.2	6.9	8.0
3a -di(<i>tert</i> -butyl)trimethylgermylphosphin-	C ₁₅ H ₂₇ FeGeO ₄ P 98°C	Ber. 430.81 Gef. 449.9	41.82	6.32	7.19
			41.6	6.0	7.3
5a - <i>tert</i> -butyl-bis(trimethylsilyl)phosphin-	C ₁₄ H ₂₇ FeO ₄ PSi ₂ 92°C	Ber. 402.37 Gef. 400.9	41.79	6.76	7.70
			41.2	6.6	7.6
6a - <i>tert</i> -butyl-bis(trimethylgermyl)phosphin-	C ₁₄ H ₂₇ FeGe ₂ O ₄ P 102°C	Ber. 491.39 Gef. 511.2	34.22	5.54	6.30
			34.2	5.6	6.2
7a - <i>tert</i> -butyl-bis(trimethylstannyl)phosphin-	C ₁₄ H ₂₇ FeO ₄ PSn ₂ 160°C	Ber. 583.59 Gef. 587.8	28.81	4.66	5.31
			28.7	4.8	5.0

^{a)} Kryoskopisch in Benzol.

[16/75]