

Funktionelle Trimethylphosphinderivate, II<sup>1)</sup>

## Ambivalentes Verhalten von Tetrakis(trimethylphosphin)eisen: Das Isomerengleichgewicht

Hans Heinz Karsch\*, Hans-Friedrich Klein und Hubert Schmidbaur

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 9. September 1976

Die Reduktion von  $\text{FeCl}_2$  in THF führt in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphin (= L) zu einem Komplex der Zusammensetzung  $\text{L}_4\text{Fe}$  (**1**). Dieser liegt in Lösung infolge einer intramolekularen C–H-Spaltung weitgehend als Eisen(II)-Hydridkomplex  $\text{L}_3(\text{H})[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]\text{Fe}$  (**1b**) vor, steht aber im Gleichgewicht mit seinem Eisen(0)-Isomeren (**1a**). – Niedrige Oxidationsstufen begünstigende Liganden verschieben dieses Gleichgewicht und bilden die Komplexreihen  $\text{L}_3\text{L}'_2\text{Fe}$  ( $\text{L}' = \text{CO}, \text{P}(\text{OCH}_3)_3, \frac{1}{2} \text{ Isopren}$ ) (**2c–e**) und  $\text{L}_2\text{L}'_3\text{Fe}$  ( $\text{L}' = \text{CO}, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ) (**3a, b**). – Reaktionen mit Protonensäuren verlaufen dagegen (vorwiegend) über den Eisen(II)-Komplex. Dabei lassen brückenbildende Säureanionen die Reaktion in eine Disproportionierung zu  $\text{L}_4\text{FeH}_2$  (**4**) und polymeren Eisen(II)-salzen einmünden. Bei der Methanolyse erfolgt, abhängig von Temperatur und Lösungsmittel, neben einer O–H-Spaltung auch eine C–H-Spaltung des Methanols, das dabei (teilweise) zu CO oxidiert und so in  $\text{L}_3(\text{CO})\text{FeH}_2$  (**6**) eingebaut wird.

### Functional Derivatives of Trimethylphosphine, II<sup>1)</sup>

#### Ambivalent Behaviour of Tetrakis(trimethylphosphine)iron: The Equilibrium of the Isomers

The reduction of  $\text{FeCl}_2$  in THF in the presence of excess trimethylphosphine (= L) leads to a compound of the composition  $\text{L}_4\text{Fe}$  (**1**). As a result of an intramolecular C–H-fission this complex exists in solution almost completely as an iron(II) hydride complex  $\text{L}_3(\text{H})[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]\text{Fe}$  (**1b**), but is in an equilibrium with its iron(0) isomer (**1a**). – Ligands favouring low oxidation states shift this equilibrium to give the complexes  $\text{L}_3\text{L}'_2\text{Fe}$  ( $\text{L}' = \text{CO}, \text{P}(\text{OCH}_3)_3, \frac{1}{2} \text{ isoprene}$ ) (**2c–e**) and  $\text{L}_2\text{L}'_3\text{Fe}$  ( $\text{L}' = \text{CO}, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ) (**3a, b**). – On the other hand protic acids (predominantly) react with the iron(II) complex. Hereby, bridging anions give rise to a disproportionation reaction yielding  $\text{L}_4\text{FeH}_2$  (**4**) and iron(II) polymers. In the course of the methanolysis, depending on nature of the solvent and temperature, a C–H-fission reaction is observed, besides the O–H-cleavage of methanol, which is thereby (partly) oxidized to give CO as a substituent in  $\text{L}_3(\text{CO})\text{FeH}_2$  (**6**).

Der Mobilisierung von Wasserstoffatomen aus dem Gerüst von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Übergangsmetallen kommt ebenso wie der entsprechenden C–H-Bindungsbindung eine Art Schlüsselrolle bei einer Reihe katalytischer wie auch biochemischer Prozesse zu<sup>2,3)</sup>, weshalb

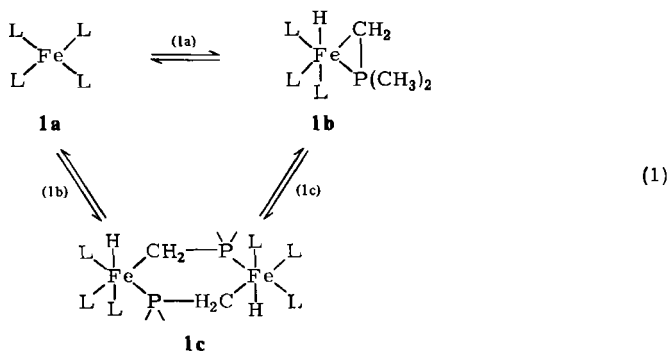
<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **87**, 630 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 637 (1975).

<sup>2)</sup> I. S. Kolomnikov, V. P. Kukolev und M. E. Vol'pin, *Russ. Chem. Rev.* **43**, 399 (1975).

<sup>3)</sup> G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **8**, 113 (1975).

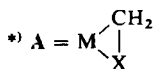
dieses Gebiet in jüngster Zeit stark wachsende Beachtung erfährt. Dabei ist die „Metallierung“ von komplex gebundenem Triphenylphosphin und -phosphit, unter Ausbildung von Vier- oder Fünfringen, besonders gut untersucht<sup>2,3)</sup>. Auch für die Spaltung aliphatischer C–H-Bindungen gibt es Beispiele<sup>2–11)</sup>. Dabei werden bei komplex gebundenen, aliphatischen, tertiären Phosphinen entweder  $\gamma$ -<sup>6)</sup>,  $\beta$ -<sup>7,8)</sup> oder  $\alpha$ -C–H-Bindungen<sup>4,10,11)</sup> gespalten. Dies führt in den zwei erstgenannten Fällen zu Fünf- bzw. Vierringen, bei letzterem tritt entweder Dimerisierung<sup>4,10)</sup> (Sechsringbildung) oder eine Dreiringstruktur auf. Eine Strukturuntersuchung zeigt, daß das darin enthaltene Element  $\ominus\text{CH}_2\text{—PR}_2$  eine Beschreibung mit P=C-Doppelbindung nahelegt<sup>11)</sup>. Für derartige Dreiringstruktureinheiten vom Typ A\*) gibt es auch Beispiele mit X = NR<sub>2</sub><sup>12)</sup>, SCH<sub>3</sub><sup>13–15)</sup>.

In letzter Zeit konnte von uns ein Kobaltkomplex mit dem  $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2^\ominus$ -Ion als dreiringbildendem Liganden erhalten und charakterisiert werden<sup>1,16)</sup>. Eine ebensolche Struktureinheit am Eisen weist der Komplex **1** in Lösung auf (**1b**)<sup>1)</sup>, bei dem die Vermutung nahelag, er könnte im Gleichgewicht (**1a**) mit seinem nullwertigen Isomeren **1a** vorliegen.



**1a-c:** L = P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. >P = P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; **1D:** D anstelle aller H

Die experimentelle Bestätigung dieser Ambivalenz und einige ihrer chemischen Konsequenzen sind Gegenstand dieses Berichts.



<sup>4)</sup> J. Chatt und J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 843.

<sup>5)</sup> M. A. Bennett und P. A. Longstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6266 (1966).

<sup>6)</sup> A. J. Cheyney, B. E. Mann, B. L. Shaw und R. M. Slade, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3833.

<sup>7)</sup> G. Perego, G. Del Piero, M. Cesari, M. G. Clerici und E. Perotti, *J. Organomet. Chem.* **54**, C 51 (1973).

<sup>8)</sup> M. G. Clerici, S. Di Giocchino, F. Maspero, E. Perotti und A. Zanobi, *J. Organomet. Chem.* **84**, 379 (1975).

<sup>9)</sup> H. tom Dieck und M. Svoboda, *Chem. Ber.* **109**, 1657 (1976).

<sup>10)</sup> F. A. Cotton, B. A. Frenz und D. L. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 755.

<sup>11)</sup> N. Bresciani, M. Calligaris, P. Delise, G. Nardin und L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5642 (1974).

<sup>12)</sup> E. W. Abel und R. Mason, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 72.

<sup>13)</sup> R. B. King und M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **4**, 486 (1965).

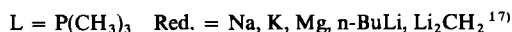
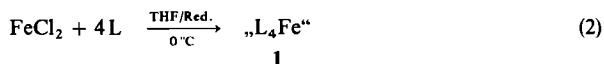
<sup>14)</sup> E. R. de Gil und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3751 (1969).

<sup>15)</sup> G. Yoshida, Y. Matsumara und R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **92**, C 52 (1975).

<sup>16)</sup> H. H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **107**, 3692 (1974).

## Darstellung

In Gegenwart von fünf Äquivalenten Trimethylphosphin wird  $\text{FeCl}_2$  in THF bei  $0^\circ\text{C}$  glatt und quantitativ (am besten mit Magnesium) zu **1** reduziert [Gl. (2)].



Man kann zur Darstellung ebensogut auch von komplexen Eisendihalogeniden ausgehen, wie z. B.  $\text{L}_2\text{FeCl}_2$ <sup>18b)</sup>.

Mit weniger als fünf Äquivalenten  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  verringern sich die Ausbeuten durch Zersetzung beim Abziehen der Reaktionslösung (s. exp. Teil), so daß hier ein Hinweis auf die Existenz eines möglichen  $\text{L}_3\text{Fe}$  (analog dem  $[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3\text{Fe}^{19)}$ , die zur Stabilisierung von **1** in Lösung beiträgt, gegeben ist.

## Eigenschaften und Spektren

In unpolaren Solventien (Pentan, Ether, Benzol) ist **1** außergewöhnlich gut löslich. Es entspricht insofern dem Verhalten von  $\text{L}_3[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]\text{Co}^{1,16)}$ ,  $\text{L}_4\text{Co}^{20,21)}$ ,  $\text{L}_4\text{Ni}^{22)}$  einerseits sowie dem von  $\text{L}_4\text{CoH}$  und  $\text{L}_4\text{FeH}_2$ <sup>23)</sup> andererseits. Abziehen einer Pentanlösung liefert einen orangegelben, schaumartigen Feststoff. Ein reines Produkt zersetzt sich langsam beim Lagern bei Raumtemperatur, schnell in Gegenwart von Lösungsmitteldämpfen oder oberhalb von  $80^\circ\text{C}$ . Bei dieser Temperatur und 0.2 Torr sublimiert es unter starker Zersetzung.

In Lösung wird **1** durch Luftzutritt sofort zersetzt (es bildet sich u. a.  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ ), im festen Zustand ist es pyrophor. Auch unter Inertgas halten sich seine Lösungen bei Raumtemperatur nur kurze Zeit (unter Freisetzung von  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  scheidet sich Eisen ab), sie lassen sich aber durch Trimethylphosphinzugabe stabilisieren.

Wie  $\text{L}_4\text{FeH}_2$ <sup>23)</sup> zeigt das Infrarotspektrum (Nujolllösung) eine breite  $\nu(\text{Fe}-\text{H})$ -Valenzschwingungsbande, hier bei  $1822\text{ cm}^{-1}$ . Auch die übrigen Banden, die den Schwingungen des  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden zukommen, sind in Lage und Intensität bis auf zwei Ausnahmen ähnlich: Diese bei  $895$  und  $452\text{ cm}^{-1}$  (s. Abb. 1) auftretenden Banden finden ihre Entsprechung nur im Spektrum von  $\text{L}_3[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]\text{Co}^{1,16)}$ , so daß wir sie als diagnostisch für die Dreiringeinheit ansehen.

Während die PCH-Resonanzen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** (Tab. 3) bei 60 MHz und  $-40^\circ\text{C}$  nicht aufzulösen sind, stellt sich die Fe-H-Resonanz als Dublett von Dubletts von Triplets (ddt) dar. Schon dadurch wird die unter diesen Bedingungen starre Konfi-

<sup>17)</sup> K. Ziegler, K. Nagel und M. Patheiger, Z. Anorg. Allg. Chem. **282**, 345 (1955).  $\text{Li}_2\text{CH}_2$  ließ sich auch in anderen Fällen erfolgreich zur Darstellung niederwertiger Phosphinmetallkomplexe als Reduktionsmittel verwenden: H. H. Karsch, unveröffentlicht.

<sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> H. H. Karsch, Chem. Ber. **110**, 2213 (1977). nachstehend. — <sup>18b)</sup> H. H. Karsch, Chem. Ber. **110**, 2222 (1977).

<sup>19)</sup> E. L. Muetterties und J. W. Rathke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 850.

<sup>20)</sup> H.-F. Klein, Angew. Chem. **83**, 363 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 343 (1971).

<sup>21)</sup> H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **108**, 944 (1975).

<sup>22)</sup> H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82**, 885 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 903 (1980).

<sup>23)</sup> H.-F. Klein, Angew. Chem. **82**, 885 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 903 (1970).

Tab. 1. Fe-<sup>1</sup>H- und <sup>1</sup>H}-<sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen der oktaedrischen Komplexe 1, 4, 6 in Toluol ([D<sub>6</sub>]Toluol)<sup>a)</sup>

Komplex	Nr.	Temp. [°C]	δ <sub>Fe-<sup>1</sup>H</sub> [ppm]	<sup>2</sup> J(PH) [Hz]	δ <sup>31</sup> P <sup>e)</sup> [ppm]	<sup>2</sup> J(PP) [Hz]
	1 <sup>d)</sup>	-40	-14.7 <sup>b)</sup> , ddt	$\begin{matrix} \overline{\overline{2}}J(P_C H) = 27 \\ \overline{\overline{2}}J(P_{B,D} H) = 61 \\ \overline{\overline{2}}J(P_A H) = 73 \end{matrix}$	$\begin{matrix} P_B: +33.4, dt \\ P_D: +27.6, dt \\ P_C: +20.0, q \\ P_A: -19.0, q \\ +23.8, m^e) \end{matrix}$	$\begin{cases} \overline{\overline{2}}J(P_A, C P_B) \approx 36.5; \\ \overline{\overline{2}}J(P_B P_D) \approx 11 \\ \overline{\overline{2}}J(P_A, C P_D) \approx 38.0; \\ \overline{\overline{2}}J(P_B P_C) \approx 11 \\ \overline{\overline{2}}J(P_A, B, D P_C) \approx 32.0 \\ \overline{\overline{2}}J(P_{B,C,D} P_A) \approx 36.0 \end{cases}$
	4	+20 +95	-14.5 <sup>b)</sup> , m <sup>e)</sup> -14.5, quint.	$\begin{matrix} \overline{\overline{2}}J(PH) = 46 \end{matrix}$		
	6	-40 +70	-11.0 <sup>f)</sup> , m <sup>e)</sup> -11.0 <sup>f)</sup> , q	$\begin{matrix} \overline{\overline{2}}J(PH) = 52 \end{matrix}$	$\begin{matrix} P_A: +28.1 \}^{g)} \\ P_B: +23.0 \} \end{matrix}$	$\overline{\overline{2}}J(P_A P_B) = 30.5$

<sup>a)</sup> 1: <sup>1</sup>H 60 MHz; <sup>31</sup>P 24 MHz (CW); 4: <sup>1</sup>H 100 MHz, <sup>31</sup>P 40.5 MHz (CW); 6: <sup>1</sup>H 60 MHz, <sup>31</sup>P 36.43 MHz (FT). — <sup>b)</sup> TMS int. — <sup>c)</sup> 85 proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. — <sup>d)</sup> Zuordnung willkürlich; Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J(PP) sind scheinbare (gemittelte) Werte. — <sup>e)</sup> s. Text. — <sup>f)</sup> TMS ext. — <sup>g)</sup> A<sub>2</sub>B mit  $\frac{J(AB)}{\nu_A - \nu_B} = 0.17$ .

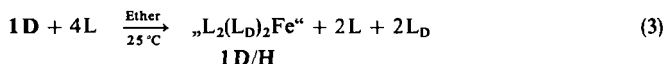
guration von **1** belegt, in Übereinstimmung mit dem Befund aus dem  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Tab. 1). Dieses zeigt vier Multiplettsignale, von denen lediglich eines scharfe Linien aufweist. Ihre Zuordnung bleibt prinzipiell willkürlich, sie erfolgt jetzt neben dem Vergleich mit  $\text{L}_3[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]\text{Co}^{1,16)}$  auch durch den mit inzwischen neu dargestellten, verwandten Systemen<sup>18a,b)</sup>. Unabhängig davon belegen  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen das überwiegende Vorliegen eines Eisen(II)-Hydridkomplexes (etwa **1b**) in Lösung, für ein solches von **1a** ergibt sich daraus kein Hinweis.

### Direkter Nachweis des Isomerengleichgewichts [Gl. (1a)]

*Rathke* und *Muetterties*<sup>24a)</sup> dienten bei parallel laufenden Untersuchungen<sup>24)</sup> Verbreiterungen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von **1** bei höheren Temperaturen als Anhaltspunkt für das Vorliegen von (paramagnetischem)  $\text{L}_4\text{Fe}$  (**1a**) im Gleichgewicht mit **1b**. Dieser Effekt ist aber keineswegs eindeutig und auch anders interpretierbar, zumal **1a** nicht notwendigerweise tetraedrisch (paramagnetisch) vorliegen muß. (Der als diamagnetisch bezeichnete, verwandte Komplex  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Fe}^{25)}$  scheint nach neueren Untersuchungen<sup>24b)</sup> so nicht zu existieren, so daß **1a** u. W. der erste bei Raumtemperatur existierende tetrakoordinierte Eisen(0)-Komplex wäre.) Ebenso wenig können die Reaktionen von **1** allein (s. u.) eine Eisen(0)-Stufe **1a** beweisen.

Es war deshalb auf unabhängigem Weg und ohne Gegenwart anderer Liganden als Trimethylphosphin sicherzustellen, daß **1a** im Lösungsgleichgewicht vorliegt. Zugleich mußte die Existenz eines möglichen Isomeren **1c** (vergleichbar einem dimeren Rutheniumkomplex<sup>4, 10)</sup>), das die gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie **1b** besitzen würde, berücksichtigt werden [Gl. (1b, c)].

Dazu wurde nachgewiesen, daß durch Zusatz von  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  zur etherischen Lösung des perdeutერიerten Komplexes  $[(\text{CD}_3)_3\text{P}]_4\text{Fe}$  (**1D**) (der ebenfalls in der Form **1Db** vorliegt – IR:  $\nu(\text{Fe}-\text{D})$ :  $1318\text{ cm}^{-1}$ ; – s. Abb. 1b) nach statistischem Phosphinaustausch der Komplex **1D/H** erhalten wird, der wiederum in der Form **1b** („Eisen(II)“) vorliegt [Gl. (3)].



Sein IR-Spektrum stellt eine genaue Superposition der Spektren von **1b** und **1Db** dar (Abb. 1c), insbesondere sind sowohl eine  $\nu(\text{Fe}-\text{D})$ - als auch eine  $\nu(\text{Fe}-\text{H})$ -Bande vorhanden.

Damit ist gezeigt, daß die C–H-Spaltung des Phosphins reversibel ist, d. h. **1** existiert tatsächlich als ambivalente Verbindung im Gleichgewicht seiner beiden Isomeren **1a** und **1b**. (Ligandreichere/-ärmere Spezies sind daneben nicht ausgeschlossen.)

Die massenspektroskopische Untersuchung des Kondensats der flüchtigen Stoffe aus Gl. (3) weist nur  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ - und  $\text{P}(\text{CD}_3)_3$ -Moleküle (1:1) nach und schließt den H/D-Austausch zwischen ihnen aus. **1c** oder andere dimere Formen liegen deshalb im Gleichgewicht nicht vor, der Prozeß der C–H-Bindungsspaltung/-knüpfung ist ein ausschließlich intramolekularer Vorgang<sup>26)</sup>.

<sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> J. W. Rathke und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3272 (1975). – <sup>24b)</sup> S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English und J. P. Jesson, ebenda **98**, 6073 (1976).

<sup>25)</sup> J. Chait und H. R. Watson, J. Chem. Soc. **1962**, 2545.

<sup>26)</sup> Die Bildung der Eisen(0)-Stufe auf radikalischem Weg müßte zu anderen Endprodukten führen, die aber nicht gefunden werden, und wird deshalb nicht berücksichtigt.

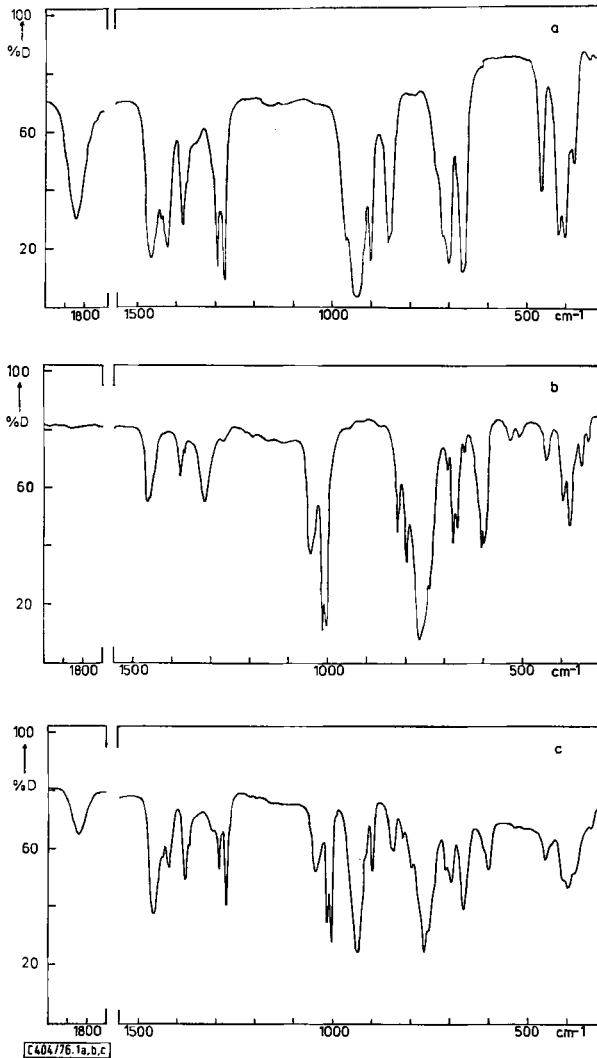
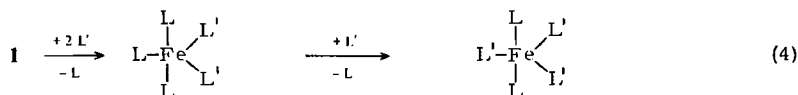


Abb. 1a – c. IR-Spektren in Nujollösung im Bereich  $1950 - 1750$  und  $1550 - 300 \text{ cm}^{-1}$  von a)  $L_3(H)[(CH_3)_2PCH_2]Fe$  (**1b**), b)  $(L_D)_3(D)[(CD_3)_2PCD_2]Fe$  (**1Db**), c) „ $L_2(L_D)_2Fe^{\ominus}$ “ (**1D/H**)

Der ebenfalls nachgewiesene Ligandenaustausch kann prinzipiell über **1a** (pentakoordinierte Zwischenstufe:  $L_5Fe$ ) oder **1b** (Substitution) erfolgen, wobei der erste Weg als wahrscheinlicher erscheint.

## Reaktionen

a) Mit  $\pi$ -Acceptorliganden reagiert **1** im Sinne einer Verschiebung des Gleichgewichts (**1a**) nach links zu neuen Eisen(0)-Derivaten mit Phosphinliganden [Gl. (4)].



$\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$

	$\text{L}'$	$\text{L}'$
<b>2a</b> <sup>24a)</sup>	$\text{PF}_3$	<b>3a</b> <sup>27, 28)</sup>
<b>2b</b> <sup>24a)</sup>	$1/2 \text{ CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>3b</b>
<b>2c</b>	$\text{CO}$	$\text{CO}$
<b>2d</b>	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$
<b>2e</b>	$1/2 \text{ CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	

**2a** und **2b** wurden von Rathke und Muettterties dargestellt<sup>24a)</sup>.

Der Einbau eines dritten Liganden  $\text{L}'$  ist deutlich langsamer. Vorteilhafter werden diese Komplexe durch Zugabe von  $\text{L}'$  gleich bei der Reduktion gemäß Gl. (5) erhalten.



$\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{L}'$	x
<b>2c</b>	$\text{CO}$	3
<b>2d</b>	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	3
<b>2e</b>	$\frac{1}{2} \text{ CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	3
<b>3a</b>	$\text{CO}$	2
<b>3b</b>	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	2

Monosubstituierte Komplexe werden auf diesem Weg jedoch nicht gefunden, für die Darstellung von **2c** wird statt  $\text{CO}$  besser  $\text{CO}_2$  eingesetzt, um Weiterreaktion zu **3a** zu vermeiden. Hierbei wird das  $\text{CO}_2$  offensichtlich erst an einem primär gebildeten  $\text{CO}_2$ -Addukt mit **1**<sup>18a)</sup> zu  $\text{CO}$  reduziert.

Die (besonders in Lösung) luftempfindlichen Komplexe **2c-e** und **3a, b** sind alle gut in Pentan löslich. Die äquatoriale Anordnung der Liganden  $\text{L}'$  in einem trigonal-bipyramidalen System ergibt sich aus ihren IR- und NMR-Spektren.

**3a** wurde ebenso wie andere Bisphosphinderivate des Eisenpentacarbonyls schon entsprechend charakterisiert<sup>27-29)</sup>, das IR-Spektrum von **2c** weist wie das vergleichbarer Trisphosphitderivate<sup>28-30)</sup> zwei  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungsbanden im Intensitätsverhältnis  $I_{as}/I_s = 1.84$  auf, woraus sich ein Winkel  $\text{OC}-\text{M}-\text{CO}$  von ca.  $107^\circ$  errechnet<sup>30)</sup>, was den erhöhten Raumbedarf der  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden reflektiert. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt bis  $-95^\circ\text{C}$  nur ein Singulettsignal (Tab. 2) und damit ein unter diesen Bedingungen nicht starres Molekülgerüst.

Starr sind nach Auskunft der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren dagegen **2d**, **2e** und **3b** (Tab. 2 und 3) bei tiefer Temperatur. Das  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2d**, bestehend aus drei gut aufgelösten Multiplettsignalen (2:2:1), entspricht der  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie. **3b** weist das erwartete  $\text{A}_2\text{B}_3$ -Spektrum auf. Die  $^1\text{H}$ -Resonanz ist temperaturabhängig: während bei Raumtemperatur das  $\text{POCH}_3$ -Signal eine Pseudoquartettstruktur  $q^{(31)}$  und das  $\text{PCH}_3$ -Signal eine Dublettaufspaltung aufweisen, ist bei  $-40^\circ\text{C}$  nur letztere übrig, das  $\text{POCH}_3$ -Signal zeigt eine (breite) Singulettform.

<sup>27)</sup> Z. B. M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **24**, 211 (1970); W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3613 (1969).

<sup>28)</sup> E. W. Abel und F. G. A. Stone, Q. Rev., Chem. Soc. **24**, 498 (1970).

<sup>29)</sup> J. S. Wood, Progr. Inorg. Chem. **16**, 227 (1972).

<sup>30)</sup> Z. B. A. Reckziegel und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **3**, 341 (1965).

<sup>31)</sup>  $(\text{X}_n\text{A})_3$ -Spinsystem.

Tab. 2.  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -PFT-NMR-Spektren (36.43 MHz) der pentakoordinierten Komplexe **2c**, **2d**, **2e**, **3b** (Toluol,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.)

Temp. [°C]	$\text{P}_A$	$\text{P}_B$	L	$\delta\text{P}_A$	$\delta\text{P}_B$ [ppm]	$\delta\text{P}_L$	$^2J(\text{P}_A\text{P}_L)$	$^2J(\text{P}_A\text{P}_B)$ [Hz]	$^2J(\text{P}_B\text{P}_L)$
<b>2c</b>	-95	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	CO	+24.0, s <sup>a)</sup>	+24.0, s <sup>a)</sup>	—	—	—
<b>2d</b>	-40	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	+36.9, dt	+162.9, dt	58	61	113
<b>2e</b>	-70	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_5\text{H}_8$	+26.5, s, br +23.2, d	+23.6, s, br +23.2, d	—	—	6, 1 <sup>b)</sup>
<b>3b</b>	-70	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	+164.6, t <sup>c)</sup>	+164.6, t <sup>c)</sup>	—	—	105 <sup>e)</sup>

a) Nicht starr.

b) Oder  $^2J(\text{P}_B\text{P}_B')$ .c)  $\text{P}_A \equiv \text{P}_L: \text{A}_2\text{B}_3$  mit  $\frac{J(\text{AB})}{\nu_A - \nu_B} = 0.023$ .Tab. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (PCH- und POCH-Resonanzen) der Komplexe **1**, **2c**, **2d**, **2e**, **3a**, **3b**, **4**, **6** (Benzol)

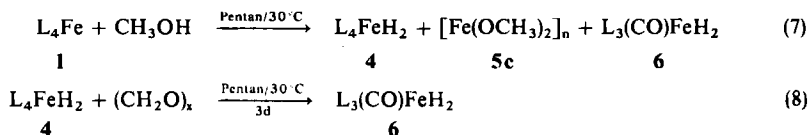
Komplex	Temp. [°C]	Resonanzen
<b>1<sup>e)</sup></b>	-40	$\delta\text{PCH}_3 = +8.72, \text{m}^{\text{e)}$ ; $\delta\text{POCH}_2 = -1.03, \text{m}^{\text{e)}$
<b>2c</b>	- <sup>e)</sup>	
<b>2d<sup>b)</sup></b>	-40	$\delta\text{PCH}_3 = +0.72, \text{s, br}^{\text{d)}$ ; $\delta\text{POCH}_3 = +2.78, \text{t}^{\text{e)}$ ( $^{\text{e)}$ , $N^{\text{e}}$ = 9 Hz) <sup>d)</sup>
<b>2e<sup>b)</sup></b>	+30	$\delta\text{PCH}_3 = +0.47, \text{s, br}^{\text{d)}$
	-80	$\delta\text{P}_A\text{CH}_3 = +1.45, \text{d}^{\text{e)}$ ( $^2J(\text{PH}) = 6.1 \text{ Hz}$ ); $\delta\text{P}_B\text{CH}_3 = +1.03, \text{s, br}^{\text{d)}$
<b>3a</b>	- <sup>e)</sup>	
<b>3b<sup>b)</sup></b>	+30	$\delta\text{PCH}_3 = 1.26, \text{d}^{\text{e)}$ ( $^2J(\text{PH}) = 10.2 \text{ Hz}$ ); $\delta\text{POCH}_3 = +3.53, \text{q}^{\text{e)}$ ( $^{\text{e)}$ , $N^{\text{e}}$ = 6 Hz)
	-40	desgl.; $\text{POCH}_3 \rightarrow \text{s, br}^{\text{d)}$
<b>4<sup>a)</sup></b>	+30	$\delta\text{PCH}_3 = +1.30, \text{s, br}$
<b>6<sup>b)</sup></b>	-40	$\delta\text{P}_A\text{CH}_3 = +1.24, \text{t}^{\text{e)}$ ( $^{\text{e)}$ , $N^{\text{e}}$ = 5.3 Hz) <sup>d)</sup> ; $\delta\text{P}_B\text{CH}_3 = +1.13, \text{d}^{\text{e)}$ ( $^2J(\text{PH}) = 6 \text{ Hz}$ )
	+30	$\delta\text{PCH}_3 = +1.23, \text{q}^{\text{e)}$ ( $^{\text{e)}$ , $N^{\text{e}}$ = 6.5 Hz) <sup>d)</sup>

a) TMS int. — b) TMS ext. — c) Unaufgelöst. — d) S. Text. — e) Nicht gemessen.





Reaktion des Isomeren **1a** sollte nur zu  $\nu(\text{Fe}-\text{D})$ -Banden ( $\text{L}_4\text{FeD}_2$ ) führen. Mit Methanol läuft diese Reaktion nur bei tiefer Temperatur in THF so eindeutig ab. Reaktionen bei Raumtemperatur in Pentan führen zu einem Produkt, das neben **4** auch (kleine Mengen) **6** enthält [Gl. (7)].



**6**, ein gelbes Öl, läßt sich von **4** wegen ähnlich guter Löslichkeit nicht trennen und kann deshalb nur durch sein IR-Spektrum ( $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  1895,  $\nu(\text{Fe}-\text{H})$  1847  $\text{cm}^{-1}$ ) identifiziert werden. Es war deshalb notwendig, **6** zum Vergleich unabhängig darzustellen. Da **4** mit CO unter Normalbedingungen (1 Tag Reaktionszeit) nicht reagiert, wurde ein zweiter Weg [Gl. (8)] getestet.

Hierbei fällt **6** nur mit sehr wenig **4** und **2c** (vgl. exp. Teil) verunreinigt an. Eine weitere Reinigung des erhaltenen Öls war nicht möglich, sein IR-Spektrum bestätigt die Identität mit **6** aus Gl. (7).

Dessen zunächst überraschende Bildung gemäß Gl. (7) findet ihre Erklärung in der bei diesen Reaktionsbedingungen möglichen C-H-Spaltung des Methanols: Mit  $\text{CD}_3\text{OH}$  anstelle  $\text{CH}_3\text{OH}$  findet man nun CO und Deuterium (IR) im Reaktionsprodukt (s. exp. Teil). Oxidation von Alkoholen zu CO wurde auch an einigen anderen Übergangsmetallkomplexen beobachtet<sup>2, 34, 35</sup>), als entscheidender Schritt wird eine C-H-Spaltung angesehen<sup>2</sup>). Diese je nach Lösungsmittel und Temperatur unterschiedliche Reaktionsweise von **1** mit Methanol ist ein möglicher Hinweis auf die spezifischen Einflüsse dieser Parameter auf das Gleichgewicht (1a), die an anderer Stelle beschrieben werden<sup>18a</sup>).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4** und **6** (Tab. 1 und 3) belegen ihre bei  $-40^\circ\text{C}$  starre (*cis*-)Molekülstruktur: **4** weist ein unsymmetrisches Multipllett wie andere *cis*- $(\text{R}_3\text{P})_4\text{FeH}_2$ -Komplexe<sup>36</sup>) (z. B.  $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$ ) als Fe-H-Resonanz auf, **6** neben einem Dublett und einem Pseudotriplett ( $t^{32}$ ) (1:2) für die Phosphinliganden als Fe-H-Resonanz ein sehr komplexes, nicht näher analysiertes Signal. Erst bei  $+95^\circ\text{C}$  zeigt die Fe-H-Resonanz von **4** eine Quintettstruktur ( $^2J(\text{PH}) = 46$  Hz) und die von **6** bei  $+70^\circ\text{C}$  eine Quartettstruktur ( $^2J(\text{PH}) = 51$  Hz), die  $\text{PCH}_3$ -Resonanz von **6** nimmt eine Pseudoquartettstruktur  $q'$  („ $N'' = 6.5$  Hz) an<sup>31</sup>).

Das  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt ein schlecht aufgelöstes  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Spektrum, dem eine Kopplungskonstante  $^2J(\text{AB})$  nicht zu entnehmen ist, das von **6** ein  $\text{A}_2\text{B}$ -Spektrum mit  $^2J(\text{AB}) = 30.5$  Hz.

Wenngleich die Temperaturen für den Beginn der Ligandenbewegung in **4** und **6** etwas höher liegen als bei anderen analogen Komplexen<sup>36, 37</sup>), sind beide nach allen Daten doch typische Vertreter ihrer (schon gut untersuchten) Substanzklasse.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung mit Sachmitteln.

<sup>34</sup>) B. Longato, F. Morandini und S. Bresdola, J. Organomet. Chem. **87**, C 7 (1975).

<sup>35</sup>) A. Yamada, T. Fukuda und M. Yanagita, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 353 (1975).

<sup>36</sup>) P. Meakin, E. L. Muetterties und J. P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. **95**, 75 (1973).

<sup>37</sup>) D. H. Gerlach, W. G. Peet und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4545 (1972); M. Aresta, P. Giannoccaro, M. Rossi und A. Sacco, Inorg. Chim. Acta **5**, 203 (1971).

## Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter  $N_2$  mit bekannten HV-Arbeitstechniken durchgeführt. — IR-Spektren: Nujolverreibungen zwischen CsI-Scheiben (Perkin-Elmer 577). —  $^1H$ -NMR-Spektren: 60-MHz-Geräte Varian EM 360 und Jeol C-60 HL. —  $^{31}P$ -NMR-Spektren<sup>38)</sup>: Jeol C-60 HL, Bruker XL 90 und Varian XL 100. — Massenspektren: Atlas CH 4-Gerät. — Die Mikroanalysen (C, H, Fe) wurden von K. Wagner und W. Barth am hiesigen Institut durchgeführt.

Für die Überlassung von  $[(CH_3)_3PH]Cl$ -Lösung, aus der  $P(CH_3)_3$  mit wäßriger KOH-Lösung freigesetzt und durch Reaktion mit n-Butyllithium von  $HP(CH_3)_2$  befreit wurde, sind wir der Fa. Hoechst, Werk Knapsack, zu Dank verpflichtet.

### *cis*-(Dimethylphosphinomethyl-C,P)hydridotris(trimethylphosphin)eisen(II) (1)

a) Zu 1.0 g  $FeCl_2$  bzw. 2.2 g  $[P(CH_3)_3]_2FeCl_2$ <sup>18b)</sup> (7.89 mmol) und 580 mg Magnesium, 544 mg Natrium oder 925 mg Kalium (23.67 mmol) werden 40 ml THF mit 4 bzw. 2.4 ml  $P(CH_3)_3$  (39.45 bzw. 23.67 mmol) aufkondensiert. Man rührt bei 25°C, bis die beginnende Grünbraunfärbung und Erwärmen der Lösung das Anspringen der Reaktion anzeigen. Dann wird im Eisbad bis zur gleichbleibenden Gelbbraunfärbung weitergerührt (ca. 1 h). Nach dem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand mit 50 ml Pentan, dem 1 ml  $P(CH_3)_3$  zugesetzt wurde, gerührt, die orange Lösung filtriert und auf ca. 10 bis 5 ml eingeeengt. Kühlen auf -78°C läßt in 5 bis 12 h gelbe Kristalle wachsen, die bei tiefer Temperatur isoliert und getrocknet werden. Die Mutterlauge ergibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels einen orangegelben, meist schaumartigen Feststoff, der die gleichen Eigenschaften wie das kristallisierte Produkt besitzt. Gesamtausb. 2.75 g (97%). Reduktion in Anwesenheit von nur 4 Äquivv. Phosphin und Lösen in Pentan ohne Phosphinzusatz führt je nach Aufarbeitungsdauer und -temperatur zu z. T. empfindlichen Ausbeuteverlusten.

b) Zu 1.0 g  $FeCl_2$  (7.89 mmol) werden 30 ml THF mit 4 ml  $P(CH_3)_3$  (39.45 mmol) aufkondensiert. Bei -78°C werden langsam 15.8 ml 2 N n-Butyllithiumlösung in Hexan unter Rühren zugetropft. Die erst rote, dann braune Lösung wird auf +20°C erwärmt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Herauslösen aus dem Rückstand mit Pentan läßt sich eine braune Lösung erhalten. Diese wird filtriert und der nach dem Befreien von Lösungsmitteln erhaltene Rückstand bei 60–80°C/0.2 Torr sublimiert: braungelber Feststoff, 570 mg (20%).

c) Zu 1.0 g  $FeCl_2$  (7.89 mmol) und 330 mg  $Li_2CH_2$ <sup>17)</sup> (15.78 mmol) werden 4 ml  $P(CH_3)_3$  (39.45 mmol) mit 30 ml THF aufkondensiert. 1 stdg. Rühren bei 10°C ergibt eine braune Lösung, die wie unter a) aufgearbeitet wird. Ausb. 1.7 g (60%), Zers.-P. > 70°C. — IR:  $\nu(Fe-H)$  1822  $cm^{-1}$ .

$C_{12}H_{36}FeP_4$  (360.2) Ber. C 40.02 H 10.08 Fe 15.51 Gef. C 39.61 H 9.86 Fe 15.52

d) Der perdeuterierte Komplex (1D) wird mit  $P(CD_3)_3$  analog Methode a) dargestellt.  $P(CD_3)_3$  wird nach Grignardierung von  $CD_3I$  nach Lit.<sup>39)</sup> im 5-mmol-Maßstab dargestellt. — IR:  $\nu(Fe-D)$  1318  $cm^{-1}$ .

### Dicarbonyltris(trimethylphosphin)eisen (2c)

a) 500 mg 1 (1.39 mmol) in 30 ml Pentan werden unter 1 at CO 5 h bei +20°C gerührt. Nach Ersetzen der CO- durch eine  $N_2$ -Atmosphäre und Filtration läßt man 4 h im Eisbad stehen und gießt vorsichtig von den Kristallen (3a) ab. Anschließendes erneutes Filtrieren, Einengen auf ca. 15 ml und Kristallisation durch Kühlen liefert gelbe Nadeln, 290 mg (61%). Wesentlich kürzere Reaktionszeiten ( $\approx 20$  min) liefern nur 2c neben 1. Diese ergeben auch nach längeren Reaktionszeiten (unter  $N_2$ ) nicht den Monocarbonylkomplex.

<sup>38)</sup> Für die Messung der  $^{31}P$ -NMR-Spektren danken wir den Herren Dr. W. Buchner, Dr. W. Richter, Dr. F. R. Kreißl, Dr. C. G. Kreiter und Priv. Doz. Dr. F. H. Köhler.

<sup>39)</sup> W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 4, 149 (1974).

b) Siehe unter Darstellung von 6.

c) Führt man die Darstellung von 1 (Methode a) unter 1 at CO<sub>2</sub> aus, so erhält man 2c in 92% Ausb. und frei von 3a. Schmp. 62°C. — IR:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  1884, 1823 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>FeO<sub>2</sub>P<sub>3</sub> (340.1) Ber. C 38.85 H 8.00 Fe 16.42 Gef. C 38.90 H 8.21 Fe 16.47

*Tris(trimethylphosphin)bis(trimethylphosphit)eisen (2d)*

a) Zu 500 mg 1 (1.39 mmol) in 20 ml Pentan werden 1.64 ml P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (13.9 mmol) pipettiert und bei +20°C 4 h stehengelassen. Filtrieren der Lösung und Abziehen der flüchtigen Bestandteile liefert 525 mg (71%) eines braunen Feststoffs.

b) Modifiziert man die Darstellung von 1 nach Methode a) so, daß man 3 Äquiv. P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2.4 ml) und 2 Äquiv. P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1.86 ml) anstelle von 5 Äquiv. P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> der Reaktionslösung zusetzt, sonst aber wie beschrieben aufarbeitet, erhält man 3.53 g (84%) eines braunen Feststoffs, Zers.-P. > 85°C.

C<sub>15</sub>H<sub>45</sub>FeO<sub>6</sub>P<sub>5</sub> (532.2) Ber. C 33.85 H 8.52 Fe 10.49 Gef. C 33.37 H 8.28 Fe 10.27

*(Isopren)tris(trimethylphosphin)eisen (2e)*

a) Zu 500 mg 1 (1.39 mmol) in 20 ml Pentan werden 5 ml Isopren (50 mmol) zukondensiert und 12 h stehengelassen. Nach dem Filtrieren der Lösung wird von flüchtigen Bestandteilen befreit: gelber Feststoff, 450 mg (92%).

b) Wie bei der Darstellung von 2d nach Methode b) erhält man entsprechend mit 1.6 ml Isopren (1.6 mmol) 2.5 g (90%) eines gelben Feststoffs, Zers.-P. > 125°C.

C<sub>14</sub>H<sub>35</sub>FeP<sub>3</sub> (352.2) Ber. C 47.74 H 10.02 Fe 15.86 Gef. C 47.98 H 9.88 Fe 15.79

*Tricarbonylbis(trimethylphosphin)eisen (3a)*

a) Bei der Darstellung von 2c nach Methode a) (s. dort) fallen bei längeren Reaktionszeiten 10 bis 60 mg 3a (2–15%) an.

b) Nur 1.6 ml (15.8 mmol) P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei der bei 1, Methode a), beschriebenen Arbeitsweise und CO-Atmosphäre führen zu 1.57 g (68%) 3a. Dieses wird aus Pentan in blaßgelben Nadeln kristallisiert. Schmp. 196°C (Zers.). — IR:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  1875 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>FeO<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (292.0) Ber. C 37.02 H 6.21 Fe 19.12 Gef. C 37.17 H 6.31 Fe 19.03

*Bis(trimethylphosphin)tris(trimethylphosphit)eisen (3b)*

a) Führt man die Darstellung von 2d, Methode a), in THF bei +50°C und 3 d Reaktionszeit durch, so erhält der grünlich-braune Feststoff, der nach dem Abziehen des THF, Lösen des Rückstands in Pentan, Filtration und Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat erhalten wird, neben 2d auch wechselnde Mengen an 3b (<sup>31</sup>P-NMR).

b) Modifiziert man die Darstellung von 1 nach Methode a) so, daß man 2 Äquiv. P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1.6 ml) und 3 Äquiv. P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2.79 ml) anstelle von 5 Äquiv. P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> der Reaktionslösung zusetzt, sonst aber wie beschrieben aufarbeitet, erhält man 2.88 g (63%) eines braunen Feststoffs, Zers.-P. > 150°C.

C<sub>15</sub>H<sub>45</sub>FeO<sub>9</sub>P<sub>5</sub> (580.2) Ber. C 31.05 H 7.82 Gef. C 31.40 H 7.79

*Dihydridotetrakis(trimethylphosphin)eisen (4):* 1.0 g 1 (2.78 mmol) in 40 ml THF werden mit a) 0.5 ml H<sub>2</sub>O 10 h bei +20°C, b) 0.5 ml CH<sub>3</sub>OH 3 h bei –50°C, c) 175 mg HCO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> (2.78 mmol) 2 h bei 0°C gerührt. Nach Abziehen des THF und Extraktion des Rückstands mit Pentan wird die Pentanlösung abgezogen: gelber Feststoff. a) 287 mg (57%) bis 483 mg (92%), b) 496 mg (99%), c) 458 mg (91%). — Das IR-Spektrum von 4 ist identisch mit dem nach Lit.<sup>23)</sup> dargestellten Produkt ( $\nu(\text{Fe}-\text{H})$  1830 cm<sup>-1</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>38</sub>FeP<sub>4</sub> (362.2) Ber. C 39.80 H 10.58 Fe 15.42 Gef. C 39.68 H 10.13 Fe 15.47

Mit  $D_2O$  bzw.  $CD_3OD$  wird bei gleicher Arbeitsweise  $L_4FeHD$  (IR:  $\nu(Fe-D)$   $1322\text{ cm}^{-1}$ ) erhalten.

Der Extraktionsrückstand wird mit auf unabhängigem Weg dargestellten Vergleichssubstanzen IR-spektroskopisch verglichen und so als a)  $Fe(OH)_2$  (IR:  $\nu(OH)$   $3630\text{ cm}^{-1}$ ); b)  $Fe(OCH_3)_2$  (IR:  $\nu(C-O)$   $1060\text{ cm}^{-1}$ ); c)  $Fe(O_2CH)_2$  (IR:  $\nu(C=O)$   $1580/1330\text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert.

Arbeitet man bei b) nicht bei  $-50^\circ\text{C}$ , sondern bei Raumtemp. und in Pentan, so zeigt das IR-Spektrum des Produkts zusätzlich zu den Banden von **4** eine mittelstarke bei  $1895\text{ cm}^{-1}$ . Verwendet man  $CD_3OH$  bei dieser Reaktionsführung, so sind die Banden von **4** durch die von  $L_4FeHD$  (neben der  $\nu(C\equiv O)$ -Bande) ersetzt.

*Carbonyldihydridotris(trimethylphosphin)eisen (6)*: 1.0 g **4** (2.76 mmol) wird mit 500 mg Paraformaldehyd (16.7 mmol) in 30 ml Pentan (dem 0.1 ml  $P(CH_3)_3$  zugesetzt sind) 4 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält ein grünlichgelbes Öl, 525 mg (61%). Kristallisationsversuche bleiben erfolglos. – IR:  $\nu(Fe-H)$  1847,  $\nu(C\equiv O)$   $1895\text{ cm}^{-1}$ .

Wegen der Eigenschaften des Produkts (Öl, sehr luftempfindlich, nicht völlig rein) konnte eine Mikroanalyse nicht durchgeführt werden. Es wurde lediglich IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Beim Lagern bei Raumtemp. scheiden sich nach einigen Wochen gelbe Kristalle aus dem Öl ab, die mechanisch abgetrennt und IR-spektroskopisch als **2c** identifiziert wurden.

*Umsetzung von 4 mit CO*: 500 mg **4** (1.38 mmol) in 20 ml Pentan werden unter 1 at CO bei Raumtemp. 1 d lang kräftig gerührt, dann wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das IR-Spektrum des grüngelben Rückstands, 365 mg (73%), zeigt keine zusätzliche Bande im Bereich  $2100$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$ , es ist identisch mit dem des Ausgangsmaterials.

*Umsetzung von 1 mit  $H_2$  bzw.  $D_2$*

a) 500 mg **1** (1.39 mmol) in 20 ml Pentan werden unter 1 at  $H_2$  bzw.  $D_2$  6 h bei Raumtemp. kräftig gerührt, dann wird von viel schwarzem Eisenpulver abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der gelbbraune Rückstand ist reines **1** (IR), 265 mg (53%).

b) Wird die Darstellung von **1** nach Methode a) unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt, erhält man **1** in unverminderter Ausbeute.

*$P(CD_3)_3/P(CH_3)_3$ -Austausch an 1*: Zu 1.0 g **1D** (2.53 mmol) werden 30 ml Ether mit 1 ml  $P(CH_3)_3$  (10 mmol) kondensiert. Bei Raumtemp. läßt man 2 h stehen, dann wird filtriert und die flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Der braungelbe Rückstand wird durch sein IR-Spektrum charakterisiert. Das Kondensat wird massenspektroskopisch untersucht, wobei neben den „Molpeaks“  $P(CD_3)_3^+$  ( $m/e = 85$ ),  $P(CH_3)_3^+$  (76) und  $(C_2H_5)_2O^+$  (74) nur noch Peaks bei  $m/e = 67$  ( $P(CD_3)_2^+$ ), 61 ( $P(CH_3)_2^+$ ) und 59 ( $C_2H_5OCH_2^+$ ) auftreten (13 eV; 0.3 V). Insbesondere sind zwischen den gleich großen Peaks für  $P(CD_3)_3^+$  und  $P(CH_3)_3^+$  keine Signale.

[404/76]