

Funktionelle Trimethylphosphinderivate, III¹⁾**Ambivalentes Verhalten von Tetrakis(trimethylphosphin)eisen: Reaktion mit CO₂***Hans Heinz Karsch*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 9. September 1976

Der Titelkomplex **1** liegt in einem lösungsmittel- und temperaturabhängigen Gleichgewicht seiner beiden isomeren Formen L_4Fe^0 (**1a**) und $L_3(H)[(CH_3)_2PCH_2]Fe^{II}$ ($L = P(CH_3)_3$) (**1b**)¹⁾ vor, dessen Lage durch die Reaktion mit Kohlendioxid offenkundig wird: In unpolaren Lösungsmitteln (Pentan) und bei hoher Temperatur leiten sich die Reaktionsprodukte $L_4Fe \cdot CO_2$ (**4**) und $L_3(CO)FeCO_3$ (**5**) von der Eisen(0)-Stufe ab, in polaren Solventien (THF) und bei niedriger Temperatur erfolgt eine Einschiebung des CO₂ in die Eisen-Kohlenstoffbindung des Eisen(II)-Isomeren zu $L_3(H)[(CH_3)_2PCH_2C(O)O]Fe^{II}$ (**2**). Letzteres ergibt mit überschüssigem CO₂ ein Endprodukt **3**, das auch erhalten wird, wenn man den Titelkomplex im Festzustand einer CO₂-Atmosphäre aussetzt, wonach dieser auch im Festzustand als Eisen(II)-Komplex vorliegt. Die Zersetzung des neuartigen CO₂-Addukts $L_4Fe \cdot CO_2$ (**4**) im Festzustand führt zu einem Komplex der Zusammensetzung $L_4Fe(CO)$ (**6**) unter gleichzeitiger Freisetzung von $(CH_3)_3PO$.

Functional Derivatives of Trimethylphosphine, III¹⁾**Ambivalent Behaviour of Tetrakis(trimethylphosphine)iron: Reaction with CO₂**

The title complex **1** exists in a solvent- and temperature-dependent equilibrium of its two isomers L_4Fe^0 (**1a**) and $L_3(H)[(CH_3)_2PCH_2]Fe^{II}$ ($L = P(CH_3)_3$) (**1b**)¹⁾. The reaction with carbon dioxide reveals this equilibrium: in nonpolar solvents (pentane) and at high temperatures, the products $L_4Fe \cdot CO_2$ (**4**) and $L_3(CO)FeCO_3$ (**5**), as derived from the iron(0)-oxidation state, are formed, while in more polar solvents (tetrahydrofuran) and at lower temperatures, an insertion reaction of the carbon dioxide into the iron-carbon bond of the iron(II) isomer, leading to $L_3(H)[(CH_3)_2PCH_2C(O)O]Fe^{II}$ (**2**), predominates. The latter compound reacts further with excess carbon dioxide to give a species **3**, which is also obtained from the solid state reaction of the title compound with CO₂, which proves the existence of the iron(II) isomer in the solid state. The decomposition of the novel CO₂-adduct $L_4Fe \cdot CO_2$ (**4**) in the solid state yields a complex of the composition $L_4Fe(CO)$ (**6**) and $(CH_3)_3PO$.

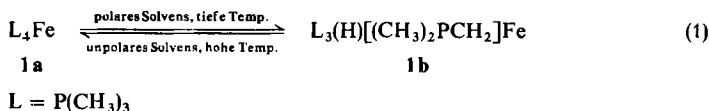
Reaktionen von niederwertigen Metallkomplexen mit Kohlendioxid haben erst verhältnismäßig spät die Aufmerksamkeit metallorganischer Chemiker auf sich gezogen, wesentlich später jedenfalls als z. B. Reaktionen mit Stickstoff. Dies ist umso erstaunlicher, als CO₂ allgemein viel reaktionsfähiger ist. Erst in jüngster Zeit hat sich, vorwiegend aus dem Bereich der Homogenkatalyseforschung ein verstärktes Interesse an diesem Gebiet ergeben²⁾.

¹⁾ II. Mitteil.: H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 110, 2200 (1977), vorstehend.

²⁾ M. E. Vol'pin, Z. Chem. 12, 361 (1972), und dort zit. Literatur; M. E. Vol'pin und I. S. Kolomnikov, Pure Appl. Chem. 33, 567 (1973), und dort zit. Literatur; Organomet. React. 5, 313 (1975), und dort zit. Literatur.

Am meisten mit Beispielen belegt sind Einschleibsreaktionen von CO_2 in $\text{M}-\text{H}^{-2-5}$, $\text{M}-\text{C}^{-2,6}$, $\text{M}-\text{OR}$ -Bindungen^{2,7,8} (M = Übergangsmetall), wobei kürzlich sogar reversible Gas/Feststoffreaktionen⁷ beschrieben wurden. Einfache Addition von CO_2 an niederwertige Metallkomplexe wird in einigen Fällen als Primärschritt angenommen^{2,3,4,9,10} und an einem Beispiel auch mit einer Röntgenstruktur bestätigt¹¹. Daneben gibt es Beispiele für eine Reduktion zu CO ^{9,12-15} und $\text{C}_2\text{O}_2^{\ominus 9}$ und für eine Disproportionierung in CO und $\text{CO}_3^{\ominus 11,*}$.

Durch die Isolierung und Charakterisierung des ambivalenten und koordinativ ungesättigten Eisen(0)-Komplexes (**1a**) bzw. Hydridoisen(II)-Komplexes mit einer Eisen-Kohlenstoffbindung (**1b**) in der vorausgegangenen Arbeit¹¹ [Gl. (1)], bot sich die Gelegenheit, mehrere der oben dargelegten Reaktionsmöglichkeiten mit CO_2 an einem System zu testen. Dabei konnten auch die spezifischen Einflüsse (Lösungsmittel, Temperatur) auf das Isomerengleichgewicht geprüft werden. Die Darstellung und Charakterisierung der durch Variation dieser Parameter gebildeten Produkte ist Gegenstand dieser Arbeit.



Reaktion mit CO_2 in THF

IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß **1** in Lösung hauptsächlich als Hydridoisen(II)-Stufe **1b** vorliegt¹¹. Dementsprechend reagiert eine THF-Lösung von **1** unter 1 at CO_2 zunächst unter Aufnahme von einem Äquivalent CO_2 zu einem Hydridoisen(II)-Komplex, wobei das CO_2 in die $\text{Fe}-\text{C}$ -Bindung unter Ausbildung eines Fünfring-Dimethylphosphinoacetat-Liganden eingeschoben wird [Gl. (2a)].

Das dabei gebildete **2** kristallisiert aus Ether in Form orangegelber Nadeln. Sein IR-Spektrum weist $\nu(\text{CO}_2)$ -Schwingungsbanden bei 1610, 1592 und 1328 cm^{-1} auf. Die $\nu(\text{Fe}-\text{H})$ -Bande bei 1782 cm^{-1} (m, br) läßt ebenso wie die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren (Tab.) eine nahe strukturelle Verwandtschaft zu **1** und zu L_4FeHCl ¹⁶ erkennen.

Mit überschüssigem CO_2 reagiert **2** bei längeren Reaktionszeiten in Lösung und im Festzustand zu einem Komplex **3**, der auch direkt aus festem **1** und gasförmigem CO_2 (1 at) bei 0°C gebildet wird [Gl. (2b, c)].

* Eine ergänzende Literaturübersicht findet sich bei S. Krogsrud, S. Komiya, T. Ito, J. A. Ibers und A. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **15**, 2798 (1976).

³⁾ S. Komiya und A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **46**, C 58 (1972).

⁴⁾ I. S. Kolomnikov, T. S. Belopotapova und M. E. Vol'pin, *J. Gen. Chem. USSR (engl.)* **45**, 1958 (1976).

⁵⁾ B. Jezowska-Trzebiatowska und P. Sobota, *J. Organomet. Chem.* **76**, 43 (1974).

⁶⁾ A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 30 (1974), und dort zit. Literatur.

⁷⁾ B. R. Flynn und L. Vaska, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 703.

⁸⁾ T. V. Ashworth und E. Singleton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 204.

⁹⁾ T. Herskovitz und L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1615 (1976).

¹⁰⁾ J. Chatt, M. Kubota, G. J. Leigh, F. C. March, R. Mason und D. J. Yarrow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 1033.

¹¹⁾ M. Aresta und C. F. Nobile, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 636.

¹²⁾ P. Svoboda, T. S. Belopotapova und J. Hetflejš, *J. Organomet. Chem.* **65**, C37 (1974).

¹³⁾ H. Koinama, Y. Yoshida und H. Hirai, *Chem. Lett. Jap.* **1975**, 1223.

¹⁴⁾ T. Ito, T. Kohuto, T. Yamamoto, A. Yamamoto und S. Ikeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 136.

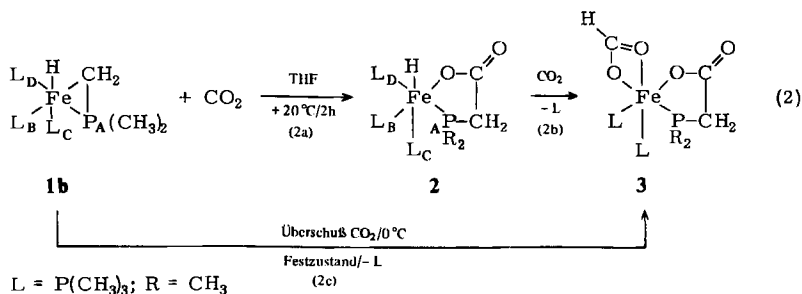
¹⁵⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **108**, 944 (1975).

¹⁶⁾ H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **110**, 2222 (1977), nachstehend.

Tab.: ^1H - und $\{^1\text{H}\}_3\text{-}^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Komplexe 2–6

| Nr. | Temp. [°C] | Lösungsmittel | δPCH_2 [ppm] | δPCH_3 [ppm] | $^2\text{J}(\text{PH})$ [Hz] | $\delta\text{Fe-H}$ [ppm] | $^2\text{J}(\text{PH})$ [Hz] | $\delta^{31}\text{P}$ [ppm] | $^2\text{J}(\text{PP})$ [Hz] |
|--------------------|------------|--|---|---|--|---------------------------|---|--|--|
| 2 | -40 | $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ | +1.32, d +1.19, d +0.78, d | +1.32, d +1.19, d +0.78, d | 6.1 5.7 7.0 | -10.5, dddd | $\left. \begin{array}{l} ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}\text{H}) = 76.5 \\ ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}\text{H}) = 69.0 \\ ^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{H}) = 51.0 \\ ^2\text{J}(\text{P}_\text{C}\text{H}) = 40.5 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} \text{P}_\text{B}: +46.0, \text{dt} \\ \text{P}_\text{A}: +25.3, \text{m}^{\text{a)}} \\ \text{P}_\text{C}: +16.8, \text{q} \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) \approx 48.8 \\ ^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}) \approx 30.5 \\ ^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) \approx ? \\ ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}) \approx 30.5 \end{array} \right\}^{\text{b)}}$ |
| 3/3a ^{e)} | -10 | CD_3OD | +2.36, m ^{b)} +2.03, t ^(f) | +2.36, m ^{b)} +2.03, t ^(f) | $\left. \begin{array}{l} N = 4.5 \\ N = 7.8^{\text{g)}} \\ N = 9.0 \end{array} \right\}$ | | | $\left. \begin{array}{l} \text{P}_\text{B}: +34.9^{\text{m)}} \\ \text{P}_\text{A}: +26.3^{\text{m)}} \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} ^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 47.2 \\ ^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 48.8 \end{array} \right\}^{\text{h),o)}$ |
| 4 | -20 | $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3 + (\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | +1.29, d +1.03, t ^(f) +0.83, d | +1.29, d +1.03, t ^(f) +0.83, d | 5.4 $N = 6.8^{\text{g)}}$ 7.5 | | | $\left. \begin{array}{l} \text{P}_\text{B}: +34.7^{\text{n)}} \\ \text{P}_\text{A}: +21.9^{\text{p)}} \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} ^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 64.1 \\ ^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C}) = 27.5^{\text{h)}} \\ ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}) = 24.4 \end{array} \right\}$ |
| 5 | -40 | $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ | +1.53, t ^(f) +1.51, d | +1.53, t ^(f) +1.51, d | $N = 6.8^{\text{g)}}$ 7.9 | | | $\left. \begin{array}{l} \text{P}_\text{A}: +23.4^{\text{q)}} \\ \text{P}_\text{B}: +33.4^{\text{q)}} \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} ^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 51.9 \\ +14.5, \text{s} \end{array} \right\}$ |
| 6 | -40 | $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ | +1.42, quin ^(f) | +1.42, quin ^(f) | $N = 4.4^{\text{p)}}$ | | | | |

a) TMS ext., 60 MHz. — b) dt^(f), {³¹P}: Dublettstruktur. — c) {³¹P}: drei Singulets, ein viertes für $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ist nicht sicher zu identifizieren. — d) Zuordnung willkürlich. — e) 3 zersetzt sich in Lösung, wahrscheinlich zu $\text{L}_2[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CO}_2]_2\text{Fe}(\text{O}_2\text{CH}_2)_2$ (s. Text), P_A und P_B ohne Zuordnung. — f) Pseudotriplett f' der $\text{H}_\text{A}\text{P}'\text{H}'_\text{A}$ -Spinsysteme, s. Lit.²⁰⁾. — g) $N =$ Abstand der äußeren Linien. — h) Nicht gemessen. — i) H_3PO_4 ext., 36.43 MHz. — k) Unaufgelöst, P_A und P_B nicht separiert. — l) Zuordnung willkürlich. — m) A_2B_2 -Spektrum mit $\frac{J(\text{AB})}{V_\text{A} - V_\text{B}} = 0.22$. — n) A_2B_2 -Spektrum mit $\frac{J(\text{AB})}{V_\text{A} - V_\text{B}} = 0.16$. — o) 24 MHz. — p) A_2B -Spektrum, s. Abb. 2. — q) A_2B -Spektrum mit $\frac{J(\text{AB})}{V_\text{A} - V_\text{B}} = 0.14$.



Obwohl der in unpolaren Solventien unlösliche rote Feststoff **3** NMR-spektroskopisch nicht als solcher zu identifizieren war (in Lösung findet wahrscheinlich eine Disproportionierung zu Fe(O₂CH)₂ und L₂Fe[O₂CCH₂P(CH₃)₂]₂ statt¹⁷⁾), ist seine Konstitution aus folgenden Befunden ersichtlich.

- Bildung sowohl aus **1** als auch aus **2** mit CO₂, auch im *Festzustand*.
- Freisetzung von 1 Äquivalent P(CH₃)₃ nach Gl. (2).
- Abwesenheit einer ν(Fe–H)-Schwingung im IR- bzw. einer Fe–H-Resonanz im ¹H-NMR-Spektrum.
- Ein sonst sehr ähnliches IR-Spektrum wie **2** (Nujol).
- Entsprechende analytische Zusammensetzung.

Die Fe–H-Einschiebung von CO₂¹⁸⁾ wird dabei offensichtlich erst durch den neuen Liganden Dimethylphosphinoacetat ermöglicht (L₄FeH₂¹¹ reagiert mit CO₂ unter diesen Bedingungen nicht).

Reaktion mit CO₂ in Pentan

In Pentan bei 0°C nimmt **1** ebenfalls zunächst ein Äquivalent CO₂ auf, wobei sich das zu **2** isomere **4** in dunkelroten Nadeln abscheidet. Parallel zur Reaktionsweise in THF wird bei längeren Reaktionszeiten (schneller und sauberer, wenn **4** nach der Isolierung in THF gelöst einer CO₂-Atmosphäre ausgesetzt wird) ein weiteres Äquivalent CO₂, ebenfalls unter Freisetzung von P(CH₃)₃, aufgenommen. Das gebildete **5** bildet mit **3** ein Isomerenpaar [Gl. (3)].

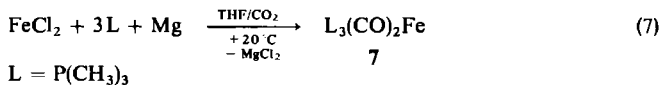
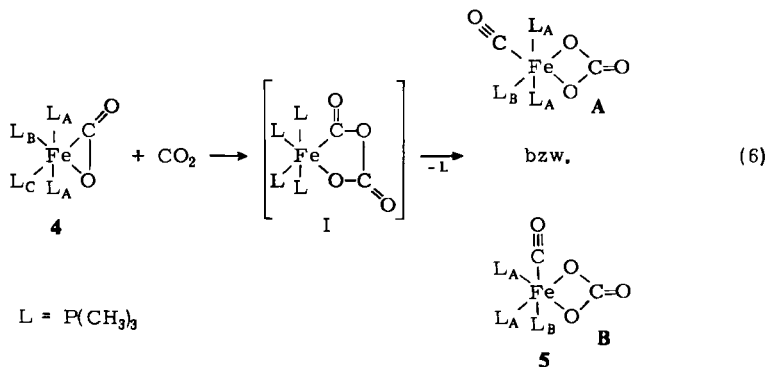
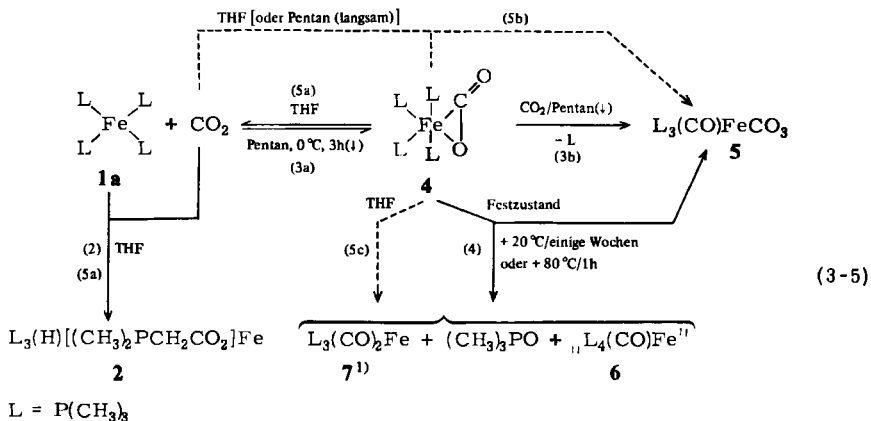
4 zersetzt sich (beim Erwärmen auf 80°C schnell) zu einem gelben Feststoff [Gl. (4)].

6 ist neben Phosphinoxid das Hauptprodukt dieses Zerfalls. Daneben kommt es zur Bildung von **7** und **5**, was die Vermutung nahelegt, daß die Adduktbildung von **1** mit CO₂ reversibel ist. Dies wird durch das Verhalten von **4** in Lösung bestätigt. Löst man **4** in THF, so wird u. a. auch **2** erhalten [Gl. (5a)].

Daneben findet man auch hier **5** (neben **6** und **7**) [Gl. (5b, c)]. Dessen Bildung könnte über eine Zwischenstufe (I) erfolgen, die ein Strukturprinzip wie bei einem kürzlich beschriebenen Iridiumkomplex⁹⁾ aufweist [Gl. (6)].

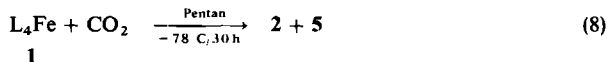
¹⁷⁾ {¹H}-³¹P-NMR von **3** in CH₃OH oder CH₃CN nach Abtrennen von unlöslichem Anteil (rote Lösung): A₂B₂ (s. Tab.).

¹⁸⁾ Auch der umgekehrte Fall einer CO₂-Eliminierung aus einem Formiatkomplex wurde beschrieben: H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **106**, 1433 (1973).



Die neben dieser Disproportionierung gefundene Reduktion von CO_2 durch $P(CH_3)_3$ zu CO nach Gl. (4) und (5c) am Eisenzentralatom erfolgt allerdings besser mit Magnesium als Reduktionsmittel, wobei 7 quantitativ gebildet wird [Gl. (7)]¹⁾.

Bei $-78^\circ C$ bildet 1 mit CO_2 im übrigen auch in Pentan sehr langsam den Komplex 2 (neben 5) nach [Gl. (8)], was den Temperatur- und Lösungsmiteleinfluß auf das Gleichgewicht (1) verdeutlicht.



Die Reaktionen nach den Gll. (2)–(8) belegen, daß 1 nahezu sämtlichen bisher bei der Reaktion von Übergangsmetallkomplexen mit CO_2 beobachteten Reaktionsweisen entsprechen kann. Das CO_2 -Addukt 4 ist u. W. dabei der erste derartige Eisenkomplex. Seine Strukturzuordnung und Formulierung als $L_4Fe \cdot CO_2$ wird, neben den oben angeführten Reaktionen (insbesondere seiner reversiblen Bildung), auch auf folgende Argumente gestützt:

a) Die analytische Zusammensetzung.

b) Das IR-Spektrum zeigt (bei Abwesenheit einer $\nu(\text{Fe}-\text{H})$ -Schwingungsbande) 3 Banden, die einem in der angegebenen Weise koordinierten CO_2 -Molekül zugeordnet werden können: 1620 , 1108 und 612 cm^{-1} (s. Abb. 1). Sie sind mit der erwarteten Lage von $\nu(\text{C}=\text{O})$ -, $\nu(\text{C}-\text{O})$ - und $\delta(\text{Fe}-\text{C}-\text{O})$ -Schwingungen¹⁹⁾ in guter Übereinstimmung.

c) Das komplexe ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab., Abb. 2) entspricht den Erwartungen für eine Struktur mit je zwei ungleichen und zwei gleichen Phosphoratomen. Das ^1H -NMR-Spektrum enthält nur Resonanzen des komplex gebundenen Trimethylphosphins. Eine Dimerisierung von **4** kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, da Molekülmassebestimmungen wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht verlässlich waren.

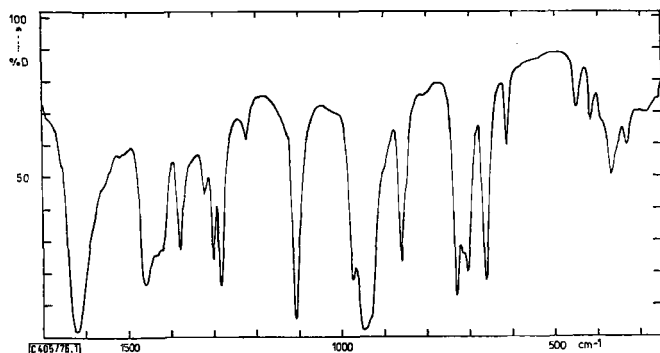


Abb. 1. IR-Spektrum (Nujol) von **4** im Bereich $1700-250 \text{ cm}^{-1}$

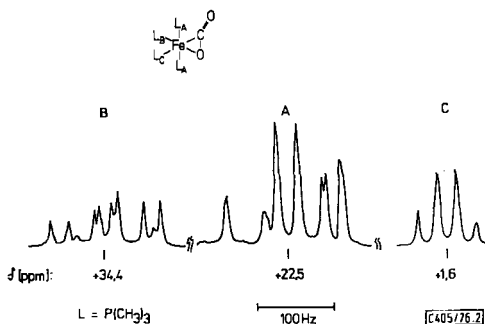


Abb. 2. $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR-Spektrum (36.43 MHz) von **4** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}/[\text{D}_6]\text{Aceton}$

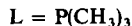
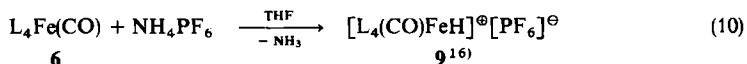
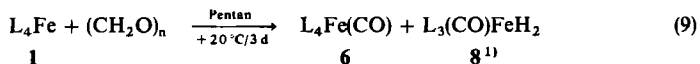
Für das in THF nur wenig lösliche **5** lassen sich zwei mögliche Formulierungen **A** und **B** angeben, die spektroskopisch nicht unterschieden werden können. Das ^{31}P -NMR-Spektrum vom A_2B -Typ wäre mit **A** und **B** vereinbar. Auch das ^1H -NMR-Spektrum,

¹⁹⁾ K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley Interscience, New York 1970.

eine Superposition eines Dubletts (9H) und eines Pseudotripletts (18H)²⁰, kann von beiden Isomeren verursacht werden²¹.

Das IR-Spektrum weist neben den Banden für komplex gebundenes P(CH₃)₃, den CO-Liganden (1898, 612, 589 cm⁻¹) und den zweizähligen CO₃²⁻-Liganden (1604, 1239, 1013, 832 cm⁻¹) nach.

Weniger eindeutig charakterisiert werden kann **6**, das aus Pentan in gelben, luftempfindlichen Nadeln kristallisiert. Dieses (nach seiner Zusammensetzung) erste Tetrakisphosphinderivat des Eisenpentacarbonyls wird auch nach Gl. (9) erhalten.



Neben seiner Zusammensetzung weist seine Reaktion mit NH₄PF₆ [Gl. (10)] auf die angegebene Formulierung hin, eine Reaktionsweise, wie sie auch andere Eisen(0)-phosphin-Komplexe¹⁶⁾ aufweisen.

9 seinerseits ist eindeutig charakterisiert¹⁶⁾. Das IR-Spektrum von **6** verbietet aber nach Bandenlage und Aufspaltung (2 ν(C≡O) 1840 und 1807 cm⁻¹; δ(Fe–C–O) 594 cm⁻¹; ν(Fe–C) 516 cm⁻¹) die Annahme eines einfachen, pentakoordinierten Eisen(0)-Komplexes. Das {¹H}-³¹P-NMR-Spektrum liefert auch bei tiefen Temperaturen nur ein Singulett, und das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal mit komplexer Feinstruktur²⁴⁾.

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur danke ich für sein reges Interesse an dieser Arbeit, die vom *Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft* mit Sachmitteln unterstützt wurde. Herrn Univ.-Doz. Dr. H.-F. Klein schulde ich Dank für seine stete Bereitschaft zu anregenden Diskussionen. Einige der ³¹P-NMR-Spektren wurden von Dr. F. R. Kreißl bzw. Priv. Doz. Dr. F. H. Köhler aufgenommen, denen hier ebenfalls gedankt sei.

Experimenteller Teil

Geräte und Arbeitsweise werden an anderer Stelle beschrieben¹⁾.

1. *Reaktion von Tetrakis(trimethylphosphin)eisen (1) mit CO₂ in Tetrahydrofuran (THF):* Zu 1.0 g **1**¹⁾ (2.78 mmol) werden 0.5 ml P(CH₃)₃ und 30 ml THF aufkondensiert. Man läßt in das Reaktionsgefäß²⁵⁾ 1 at CO₂ einströmen und rührt bei Raumtemp.:

a) *cis-[(Dimethylphosphino)acetato-O,P]hydridotris(trimethylphosphin)eisen(II) (2):* Nach 2 h werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 30 ml Ether aufgenom-

²⁰⁾ Zur Erscheinungsform von X_nAA'X'_n-Spinsystemen siehe Lit.²²⁾.

²¹⁾ Eine Pseudotriplettsstruktur der PCH₃-Resonanz wird zwar als typisch für *trans*-ständige Phosphinliganden („A“) angesehen²²⁾, doch kann eine *cis*-Stellung dadurch nicht völlig ausgeschlossen werden²³⁾.

²²⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **105**, 2628 (1972), und dort zit. Literatur.

²³⁾ Siehe z. B.: G. M. Bancroft und E. T. Libbey, Can. J. Chem. **51**, 1482 (1973).

²⁴⁾ „Pseudoquintett“, möglicherweise Erscheinungsform eines (X_nA)₄-Spinsystems.

²⁵⁾ Zwei-Schenkelfritte nach: W. Strohmeier, Chem. Ber. **88**, 1218 (1955).

men. Aus der filtrierten Lösung kristallisieren beim Kühlen orangegelbe Nadeln: 540 mg (48%), Schmp. 97°C (DSC, 20°C/min).

$C_{13}H_{36}FeO_2P_4$ (404.2) Ber. C 38.63 H 8.98 Fe 13.82 Gef. C 38.74 H 8.96 Fe 14.00

b) *cis*-[(Dimethylphosphino)acetato-O,P] (formato-O,O') bis(trimethylphosphin)eisen(II) (3): Man läßt 20 h weiterreagieren. Dann werden die flüchtigen Bestandteile entfernt und aus dem roten Rückstand Reste von 2 mit Ether ausgewaschen. Der analytisch nicht reine rote Rückstand wird IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Durch Lösen in Methanol, Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird ein ebenfalls rotes Produkt erhalten, das ein ähnliches Spektrum wie 3 aufweist, jedoch für eine Charakterisierung nicht genügend einheitlich ist.

2. Reaktion von 1 mit CO_2 im Festzustand: 760 mg $1^{1)}$ (2.11 mmol) werden bei 0°C unter 1 at CO_2 aufbewahrt. Nach 20 h ist die Farbe der Substanz 3 dunkelrot. Im Vakuum werden flüchtige Bestandteile (160 mg) abkondensiert und als $P(CH_3)_3$ (IR, GC) identifiziert, die Gewichtsbilanz (+20 mg) ergibt Abgabe von 1 Äquiv. $P(CH_3)_3$ und Aufnahme von 2 Äquiv. CO_2 . Der erhaltene Feststoff weist die gleichen Spektren wie das nach 1b) erhaltene 3 auf, ist aber analytisch rein: Schmp. 121°C (DSC, 20°C/min; Mehrere Umwandlungen). – IR: $\nu(C=O)$ 1600, 1345, 1312 cm^{-1} , alle breit.

$C_{11}H_{27}FeO_4P_3$ (372.1) Ber. C 35.51 H 7.31 Gef. C 35.22 H 7.14

3. Reaktion von 1 mit CO_2 in Pentan: Man verfährt wie unter 1., statt THF werden aber 30 ml Pentan verwendet.

a) (Carboxylato-C,O) tetrakis(trimethylphosphin)eisen(II) (4): Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, filtriert nach 5 min und läßt die Lösung 3 h bei 0°C stehen. Es scheiden sich dunkelrote Nadeln neben etwas gelbem 5 ab, die durch Dekantieren und Abkondensieren isoliert und getrocknet werden. Da mitgebildetes 5 vorwiegend an der Glaswand haftet, 4 jedoch in losen Kristallen anfällt, lassen sich letztere durch einfaches Umfüllen analysenrein erhalten. Ausb. 910 mg (81%), Schmp. 131°C (DSC, 40°C/min).

$C_{13}H_{36}FeO_2P_4$ (404.2) Ber. C 38.63 H 8.98 Fe 13.82 Gef. C 38.50 H 8.99 Fe 14.12

b) (Carbonato-O,O') carbonyltris(trimethylphosphin)eisen(II) (5): Läßt man wie oben 20 h bei Raumtemp. reagieren, filtriert dann, wäscht den Rückstand mit Pentan, entfernt dieses (der Pentanextrakt enthält vorwiegend $7^{1)}$) und nimmt den pentanunlöslichen Rückstand mit THF/Aceton (4:1) auf, so lassen sich durch langsames Abkondensieren des Lösungsmittels große orange Kristalle erhalten. Ausb. 750 mg (72%), Schmp. 145°C (DSC, 40°C/min).

$C_{11}H_{27}FeO_4P_3$ (372.1) Ber. C 35.51 H 7.31 Fe 15.01 Gef. C 35.66 H 7.31 Fe 14.92

Löst man 4 in 20 ml THF, läßt 20 h unter CO_2 -Atmosphäre stehen, kondensiert 5 ml Aceton hinzu und arbeitet nach dem Filtrieren wie oben auf, erhält man 5 in 86–92% Ausb.

Läßt man die THF-Lösung von 4 nicht unter CO_2 , sondern unter N_2 stehen, so erhält man 5 nur in 23% Ausb. Dieses wird, wie oben beschrieben, isoliert, allerdings erst nachdem die Reaktionslösung abgezogen und der Rückstand mit Pentan ausgewaschen wurde. Aus dieser Pentanlösung kristallisiert 2 nach dem Einengen in 36% Ausb. Die Mutterlauge enthält noch 6 und 7 (IR).

c) Nach 72 h Reaktionszeit lassen sich nach dem Filtrieren aus der auf 10 ml eingeeengten Pentanlösung 585 mg (62%) $7^{1)}$ kristallisieren. Die Mutterlauge enthält noch 6 (IR). Der Frittenrückstand wird wie unter 3b) aufgearbeitet und liefert 120 mg (12%) 5.

d) Bei –78°C und 30 h Reaktionszeit werden nach dem Filtrieren der Pentanlösung durch Kühlen 425 mg (38%) 2 kristallisiert. Der Frittenrückstand liefert 445 mg (43%) 5.

4. „Carbonyltetrakis(trimethylphosphin)eisen“ (6)

a) Im verschlossenen Kolben wird 4 beim Lagern bei Raumtemp. langsam gelb. Nach 6 Monaten wird in Pentan gelöst und nach dem Filtrieren durch Kühlen kristallisiert: orangegelbe Kristalle,

die noch bei 40°C/0.2 Torr von $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ befreit werden. Schmp. 101°C (DSC, 40°C/min). Die Mutterlauge enthält neben **6** noch **7** (IR). Der Frittenrückstand wird mit THF/Aceton, wie unter 3b) beschrieben, auf **5** aufgearbeitet, das ebenfalls IR-spektroskopisch nachgewiesen wird. Das so gewonnene **5** und die THF/Aceton-Mutterlauge enthalten noch $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$, dieses wird durch Sublimation isoliert.

b) Die gleiche Produktverteilung erhält man beim Erhitzen von **5** auf 80°C (1 h), die Produkte werden wie unter 4a) isoliert und identifiziert.

c) 1.0 g **1**¹¹ (2.78 mmol) wird in 0.5 ml $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ /30 ml Pentan 3 d mit 750 mg Paraformaldehyd gerührt. Nach dem Filtrieren der Lösung und Einengen auf 10 ml werden durch Kühlen 450 mg (42%) **6** erhalten.

$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{FeOP}_4$ (388.2) Ber. C 40.22 H 9.35 Gef. C 39.59 H 9.36

Die Mutterlauge enthält neben wenig **6** nur noch $\text{L}_3(\text{CO})\text{FeH}_2$ (**8**)¹¹ (IR).

[405/76]