

Funktionelle Trimethylphosphinderivate, IV¹⁾**Hyrido(phosphin)eisen(II)-Komplexe**

Hans Heinz Karsch

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

Eingegangen am 20. September 1976

Tetrakis(trimethylphosphin)eisen, L_4Fe ($L = P(CH_3)_3$) (**3**), reagiert mit HCl zu L_2FeCl_2 (**1a**). Dabei läßt sich kovalentes $L_4(H)FeCl$ (**4a**) als Zwischenstufe fassen, dessen Bildung durch $Fe-C$ -Bindungsspaltung des mit **3** im Gleichgewicht stehenden $L_3(H)[(CH_3)_2PCH_2]Fe$ mit DCl nachgewiesen wird. Mit HX ($H = NH_4^+$, $(CH_3)_3PH^+$; $X = Cl^-$, Br^- , I^- , PF_6^-) werden $L_4(H)FeX$ ($X = Cl, Br, I$) (**4a-c**) und $[L_5(H)Fe]^+X^-$ ($X = Cl, Br, I, PF_6$) (**6a-d**) dargestellt bzw. ihre Bildung in Lösung nachgewiesen. In diesen Lösungen werden daneben $[L_4(H)Fe]^+[X \cdot Solvens]^-$ und $[L_4(H)(Solvens)Fe]^+X^-$ spektroskopisch charakterisiert. Substitutionsreaktionen mit $P(OCH_3)_3$, CO oder Isopren führen zu der Komplexreihe $[L_{5-n}L'_n(H)Fe]^+PF_6^-$ ($n = 1, L' = CO$; $n = 2, L' = CO, P(OCH_3)_3$, $\frac{1}{2}$ Isopren; $n = 3, L' = P(OCH_3)_3$). Diese Komplexe werden auch durch direkte Reaktion der Eisen(0)-Komplexe $L_{5-n}L'_nFe$ mit NH_4PF_6 erhalten, wobei der isopren-substituierte Hydridoisenkomplex (**8c**) ein Gleichgewicht mit einer π -Allylform erkennen läßt. Als Ausgangskomplexe werden die tetraedrischen L_2FeX_2 -Komplexe ($X = Cl, Br, I$) (**1a-c**) sowie L_4FeL_2 (**2c**) charakterisiert.

Functional Derivatives of Trimethylphosphine, IV¹⁾**Hyrido(phosphine)iron(II) Complexes**

Tetrakis(trimethylphosphine)iron, L_4Fe ($L = P(CH_3)_3$) (**3**), reacts with HCl to give L_2FeCl_2 (**1a**). As an intermediate of this reaction covalent $L_4(H)FeCl$ (**4a**) can be isolated. Its formation by cleavage of the $Fe-C$ bond in $L_3(H)[(CH_3)_2PCH_2]Fe$ which is in equilibrium with **3** is established with DCl . With HX ($H = NH_4^+$, $(CH_3)_3PH^+$; $X = Cl^-$, Br^- , I^- , PF_6^-) as reagents, $L_4(H)FeX$ ($X = Cl, Br, I$) (**4a-c**) and $[L_5(H)Fe]^+X^-$ ($X = Cl, Br, I, PF_6$) (**6a-d**) are prepared or their formation in solution is proved. In these solutions two further species, $[L_4(H)Fe]^+[X \cdot solvent]^-$ and $[L_4(H)(solvent)Fe]^+X^-$, are characterized by spectroscopy. Substitution reactions using $P(OCH_3)_3$, CO , or isoprene yield the complexes $[L_{5-n}L'_n(H)Fe]^+PF_6^-$ ($n = 1, L' = CO$; $n = 2, L' = CO, P(OCH_3)_3$, $\frac{1}{2}$ isoprene; $n = 3, L' = P(OCH_3)_3$), which are also obtained by the direct reaction of the iron(0) complexes $L_{5-n}L'_nFe$ with NH_4PF_6 . The isoprene substituted hydridoiron complex (**8c**) is found to be in an equilibrium with its π -allyl form. As starting materials the tetrahedral complexes L_2FeX_2 ($L = Cl, Br, I$) (**1a-c**) and octahedral L_4FeL_2 (**2c**) are characterized.

Im Gegensatz zu den intensiv untersuchten kovalenten Dihyridoisenkomplexen mit phosphorhaltigen Liganden²⁾ sind sowohl Monohydridokomplexe der Zusammen-

¹⁾ III. Mitteil.: H. H. Karsch, Chem. Ber. 110, 2213 (1977), vorstehend.

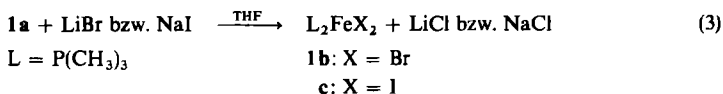
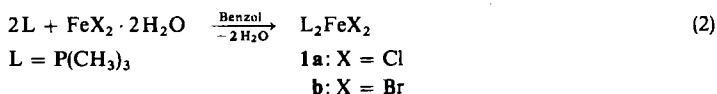
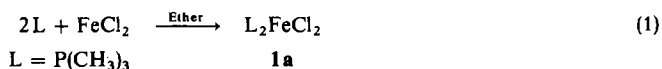
²⁾ Z. B.: H. D. Kaesz und R. B. Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972) (Übersicht bis 1970); M. Aresta, P. Giannoccaro, M. Rossi und A. Sacco, Inorg. Chim. Acta 5, 203 (1971); P. Meakin, E. L. Muettteries und J. P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. 95, 75 (1973); A. Schweizer, D. D. Titus und H. B. Gray, ebenda 95, 4552 (1973), und dort jeweils zitierte Literatur.

setzung $L_4(H)FeX$ (L = einzähniger Phosphorligand, X = anionischer Ligand) als auch kationische $[L_5(H)Fe]^{\oplus}$ -Komplexe mit einzähnigen Phosphinliganden bisher u. W. noch nicht beschrieben worden, lediglich mit mehrzähnigen Phosphorliganden konnten stabile Vertreter beider letztgenannten Typen charakterisiert werden³⁻⁸⁾, wobei sowohl die Koordinationszahl 6 als auch, in speziellen Fällen, 5 zu verwirklichen war⁸⁾.

Die Darstellung des als Isomerenpaar in einer Eisen(0)- und einer Eisen(II)-Stufe vorliegenden Tetrakis(trimethylphosphin)eisens und seine Reaktionen mit Protonensäuren⁹⁾ eröffneten den Weg zu diesen noch fehlenden Verbindungsklassen, die im Hinblick auf ihre Struktur und ihre möglichen katalytischen Eigenschaften von aktuellem Interesse waren. Ihre Darstellung und Charakterisierung ist Gegenstand dieser Arbeit, ebenso wie die der Dihalogeno(trimethylphosphin)eisen-Komplexe, die als Ausgangs- und Vergleichs-substanzen dienten.

Darstellung und Eigenschaften der Dihalogeno(trimethylphosphin)eisen-Komplexe

Mit einzähnigen Phosphinliganden ist eine Reihe von Komplexen der Zusammensetzung L_4FeX_2 und L_2FeX_2 (L = Phosphinligand, X = Halogen) beschrieben^{10, 11)}, mit $P(CH_3)_3$ ($= L$) u. W. bisher nur $L_4Fe(NCS)_2$ ¹²⁾.



Die Darstellung von **1a**–**c** erfolgt gemäß Gl. (1)–(3) in hohen Ausbeuten (s. exp. Teil). Auch bei der Reaktion von L_4Fe mit überschüssigem HX /Ether ($X = Cl, Br$)⁹⁾ werden **1a** und **1b** gebildet.

Ihre Eigenschaften weisen diese Komplexe als kovalente Verbindungen aus. Die Ähnlichkeit ihrer IR-Spektren sowohl untereinander als auch im Vergleich mit den tetraedrischen Komplexen L_3CoX ¹³⁾ legt ebenso wie das magnetische Moment von **1a** mit

³⁾ J. Chatt und R. G. Hayter, J. Chem. Soc. **1961**, 5507.

⁴⁾ G. Hata, H. Kondo und A. Miyake, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2278 (1968).

⁵⁾ M. Aresta, P. Giannoccaro, M. Rossi und P. Sacco, Inorg. Chim. Acta **5**, 115 (1971).

⁶⁾ E. L. Muetterties und J. W. Rathke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 850.

⁷⁾ G. M. Bancroft, M. J. Mays, B. E. Prater und F. P. Stefanini, J. Chem. Soc. A **1970**, 2146.

⁸⁾ L. Sacconi, Inorg. Chim. Acta **11**, 227 (1974).

⁹⁾ H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **110**, 2200 (1977); H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **87**, 630 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 637 (1975).

¹⁰⁾ Z. B.: K. Issleib und G. Wilde, Z. Anorg. Allg. Chem. **312**, 287 (1961).

¹¹⁾ K. Issleib, Pure Appl. Chem. **44**, 237 (1976), und dort zit. Literatur.

¹²⁾ G. M. Bancroft und E. T. Libbey, Can. J. Chem. **51**, 1482 (1973).

¹³⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Inorg. Chem. **14**, 473 (1975).

$\mu_{\text{eff}} = 4.59 \text{ B. M.}^{14)}$ (vier ungepaarte Elektronen, high spin) ein tetraedrisches Strukturprinzip nahe. Die IR-Spektren weisen nur für die Fe–P-Valenzschwingung (**1a**: 304, **1b**: 287, **1c**: 249 cm^{-1}) größere Unterschiede auf (**1a**: $\nu(\text{Fe}-\text{Cl})$: 360 cm^{-1}).

Die hellblauen (**1a**, **b**) bzw. grünen (**1c**) Lösungen der Komplexe sind sehr sauerstoffempfindlich: schon geringste Spuren Sauerstoff verursachen eine intensive Rotfärbung (besonders bei **1a**). In Gegenwart von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ verschwindet diese Farbe (schnell beim Erhitzen) wieder, so daß sich der „Sauerstoffdetektor“ regenerieren läßt. Wir nehmen die vorübergehende Bildung eines (roten) Eisen(III)-phosphin-Komplexes an, der mit überschüssigem $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ unter Bildung von $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ (IR) wieder reduziert wird und somit katalytisch als Sauerstoffüberträger wirkt.

Beim Kühlen etherischer Lösungen von **1a** und **1b** mit überschüssigem $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ auf -60°C erhält man intensiv grün gefärbte Lösungen, aus denen sich grüne Kristalle abscheiden (vermutlich L_4FeX_2). Diese lassen sich aber nicht isolieren, da sie bereits $> -20^\circ\text{C}$ $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ abgeben. Lediglich aus den Lösungen von **1c** in Pentan lassen sich mit überschüssigem $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ dunkelviolettbraune Kristalle der Zusammensetzung L_4FeI_2 (**2c**) isolieren [Gl. (4)]. Auch diese geben jedoch (besonders im Vakuum) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ab unter Rückbildung von **1c**.



Lösungen von **2c** erweisen sich auch bei hohem $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Überschuß erst unterhalb -95°C als rein diamagnetisch (^{31}P -NMR). Das IR-Spektrum von **2c** in Nujol weist keine dem **1c** zuzurechnenden Banden auf, es ähnelt insbesondere im $\nu(\text{P}-\text{C})$ -Valenzschwingungsbereich den unten angeführten oktaedrischen Komplexen.

Auch andere Liganden, wie CO und $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ($= \text{L}$), werden von Lösungen der Komplexe **1a**, **1b** und **1c** sofort gebunden. Es entstehen u. a. diamagnetische Komplexe des Typs $\text{L}_2(\text{CO})_2\text{FeX}_2$ ¹⁵⁾ und $[\text{L}_3\text{L}'_3\text{Fe}]\text{X}_2$ (^{31}P -NMR: $^2J(\text{PP}) = 91.6 \text{ Hz}$), auf die an dieser Stelle aber nicht näher eingegangen werden soll.

Die Reduktion von **1a** in Gegenwart von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ führt, wie in einer früheren Arbeit bereits mitgeteilt wurde⁹⁾, zu $\text{L}_4\text{Fe}(3)$, das zur Darstellung der Hydrido(trimethylphosphin)eisen-Komplexe diene.

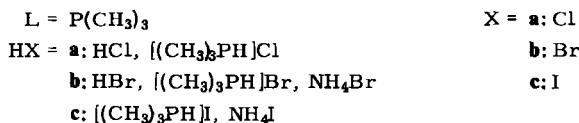
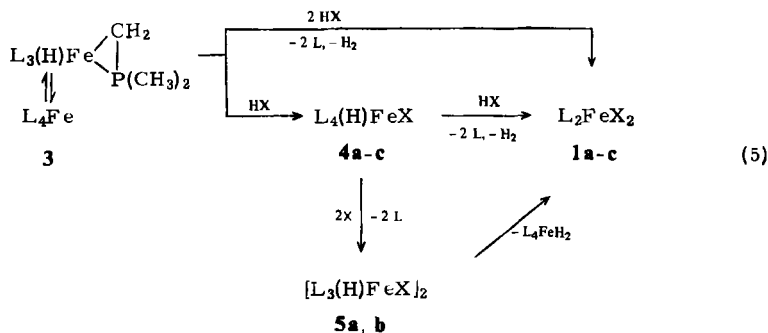
Kovalente Hydrido(trimethylphosphin)eisen-Komplexe: Darstellung, Eigenschaften und Dissoziation

Mit überschüssiger Protonensäure HX reagiert **3** zu **1a-c** [Gl. (5)]⁹⁾. Eine 1:1-Stöchiometrie führt dagegen zu tiefrot gefärbten Lösungen, aus denen sich **4a-c** als dunkelrote, luftempfindliche Kristalle erhalten lassen. Daneben bilden sich, bei zu langer Aufarbeitungsdauer oder Erwärmen der Lösungen, vor allem mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ nahezu ausschließlich, gelbe, in THF schwerlösliche Feststoffe, die noch eine $\nu(\text{Fe}-\text{H})$ -Valenzschwingungsbande bei ca. 1780 cm^{-1} zeigen und von denen wir annehmen, daß es sich um halogenverbrückte dimere Komplexe **5a**, **b** handelt. Sie sind nicht analysenrein zu erhalten, weil sie rasch

¹⁴⁾ Bestimmt nach: D. F. Evans, J. Chem. Soc. **1959**, 2003; H. P. Fritz und K. E. Schwarzhans, J. Organomet. Chem. **1**, 208 (1964).

¹⁵⁾ M. Bigorgne und M. Pankowski, C. R. Acad. Sci., Sér. C **263**, 239 (1966).

zu L_2FeX_2 und weiteren Zersetzungsprodukten (vor allem L_4FeH_2) zerfallen [Gl. (5)]. Damit steht in Einklang, daß die Bildungstendenz von **5** mit abnehmender Brückenbildungsbereitschaft des Halogens ($Cl > Br > I$) sinkt (vgl. Lit. ⁹⁾).



Die IR-Spektren von **4a-c** stimmen fast überein. Die scharfe $\nu(Fe-H)$ -Bande (Tab. 3) ist von X nahezu lageunabhängig und liegt bei überraschend niedriger Frequenz. Diese Bande wird auch bei der Reaktion von **3** mit DCl/Ether gefunden. Da gleichzeitig eine entsprechende $\nu(Fe-D)$ -Bande völlig fehlt, verläuft die HCl/DCl-Addition demnach offensichtlich über das Eisen(II)-Isomere von **3**⁹⁾.

Das Fe-H-NMR-Signal von **4a** in THF oder Toluol zeigt eine für eine starre cis-oktaedrische Anordnung typische dtd-Multiplizität bei hohem Feld (Abb. 1a, Tab. 1a). In Übereinstimmung hiermit besteht die Phosphorresonanz (Abb. 1b, Tab. 2) aus 3 Multiplettsignalen im Verhältnis 1:2:1, die nach 1. Ordnung als dt, dd und „q“ (= dt) erscheinen

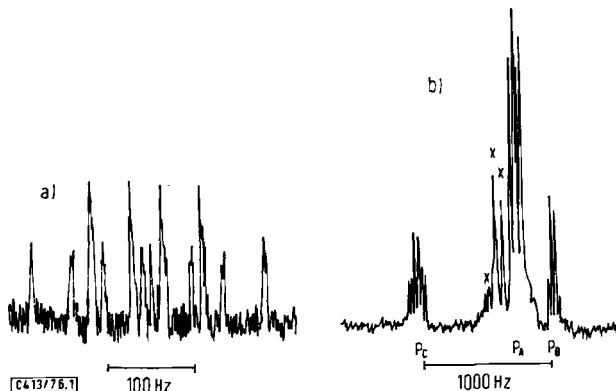


Abb. 1. a) $Fe-^1H$ -Resonanz (60 MHz) von **4a** in Toluol, +20°C; b) $\{^1H\}-^{31}P$ -NMR-Spektrum (36.43 MHz) von **4a** in Toluol, -40°C; die mit x bezeichneten Signale lassen sich nicht eindeutig zuordnen

Tab. 1a. Fe-¹H-NMR-Daten (60 MHz), TMS ext.

Komplex ^{a)}	Nr.	Temp. [°C]	Lösungsmittel	δFe-H [ppm]	² J(PFeH) [Hz]
L ₄ (H)FeCl	4a	+20	C ₆ H ₅ CH ₃	-10.9, dtd	² J(P _B H) = 48; ² J(P _A H) = 69; ² J(P _C H) = 81
L ₄ FeH...I ^{b)}	4c	+20	CH ₂ Cl ₂	-12.0, quin ^{b)}	² J(PH) = 24
[L ₃ (H)Fe]PF ₆	6d	-20	CH ₃ Cl ₂	-17.3, dquin	² J(P _B H) = 18; ² J(P _A H) = 63
[L ₄ (CH ₃ CN)(H)Fe]PF ₆ ^{c)}	7b	+30	CH ₃ CN	-12.5, dtd	² J(P _B H) = 35; ² J(P _A H) = 74; ² J(P _C H) = 56
[L ₄ (CO)(H)Fe]PF ₆	7c	+30	CH ₃ CN	-13.0, dtd	² J(P _B H) = 23; ² J(P _A H) = 65; ² J(P _C H) = 56
[L ₃ (CO) ₂ (H)Fe]PF ₆	8a	+30	(CH ₃) ₂ CO	-11.6, dt	² J(P _B H) = 7; ² J(P _A H) = 58
[L ₃ L ₂ (H)Fe]PF ₆	8b	+30	(CH ₃) ₂ CO	-16.1, dsept ^{b)}	² J(P _B H) = 9; ² J(P _A H) = 38; ² J(P _C H) = 75
[L ₃ (C ₂ H ₅)(H)Fe]PF ₆ ^{b)}	8c	-40	(CH ₃) ₂ CO	-7.0, s, br ^{b)}	—
[L ₃ L ₃ (H)Fe]PF ₆	10	+30	(CH ₃) ₂ CO	-13.7, tdt	² J(P _B H) = 39; ² J(P _A H) = 36; ² J(P _C H) = 67

^{a)} L = P(CH₃)₃, L' = P(OCH₃)₃. — ^{b)} S. Text. — ^{c)} Gleiches Spektrum für [L₄((CH₃)₂CO)(H)Fe]PF₆ (7a).

Tab. 1b. Übrige ¹H-NMR-Daten (60 MHz) der Hydroxoisenkationkomplexe, TMS ext.

Komplex ^{a)}	Nr.	Temp. [°C]	Lösungs- mittel	δ [ppm], J(PH) [Hz]
[L ₃ (H)Fe]PF ₆	6d	-20	CH ₂ Cl ₂	δPCH ₃ : +0.95, s, br
[L ₄ (CH ₃ CN)(H)Fe]PF ₆	7b	+30	CH ₃ CN	δPCH ₃ : +1.85, t' (N = 6.8) ^{o)} ; +1.80, d (² J(PH) = 6.8); +1.77, d (² J(PH) = 7.8); δNCCCH ₃ : +1.42, s
[L ₄ (CO)(H)Fe]PF ₆	7c	+30	CH ₃ CN	δPCH ₃ : +1.77, t' (N = 7.0) ^{o)} ; +1.78, d (² J(PH) = 7.5); +1.71, d (² J(PH) = 7.8)
[L ₃ (CO) ₂ (H)Fe]PF ₆	8a	+30	(CH ₃) ₂ CO	δPCH ₃ : +1.78, d (² J(PH) = 7.3) ^{o)} ; +1.75, d (² J(PH) = 7.1) ^{o)}
[L ₃ L ₂ (H)Fe]PF ₆	8b	+30	(CH ₃) ₂ CO	δPCH ₃ : +1.49, d (² J(PH) = 7.5) ^{o)} ; +1.47, d (² J(PH) = 7.8) ^{o)} ; POCH ₃ : +4.00, t' (N = 10.5) ^{o)}
[L ₃ (C ₂ H ₅)(H)Fe]PF ₆ ^{b)}	8c	-40	(CH ₃) ₂ CO	δPCH ₃ ^{o)} : +1.75, d (² J(PH) = 8.0); +1.44, d (² J(PH) = 7.8); +1.00, d (² J(PH) = 9.0); δ _n C ₂ H ₅ ^{o)} : +2.73, s ^{o)} ; +5.43, q ^{o)} ; -0.70, t' ^{o)}
[L ₃ L ₃ (H)Fe]PF ₆	10	+30	(CH ₃) ₂ CO	δPCH ₃ : +1.36, d (² J(PH) = 8.8); δPOCH ₃ : +3.89, t' (N = 10.2) ^{o)}

^{a)} L = P(CH₃)₃, L' = P(OCH₃)₃. — ^{b)} S. Text. — ^{c)} Pseudotriplett t' eines H₉PP'H₉-Spinsystems mit N = [²J(PH) + ⁴J(P'H)]. — ^{d)} P(CH₃)₃;^{o)} — ^{e)} P(CH₃)₃;^{o)} — ^{f)} ³J¹P: 3 Singulets; +30°C: nur ein breites Signal. — ^{g)} CH₃; — ^{h)} CH₂; ³J¹P: 3 Singulets; +30°C: nur ein breites Signal. — ⁱ⁾ CH: ³J¹P} oder +30°C: → d (J^(HH) = 8.0).

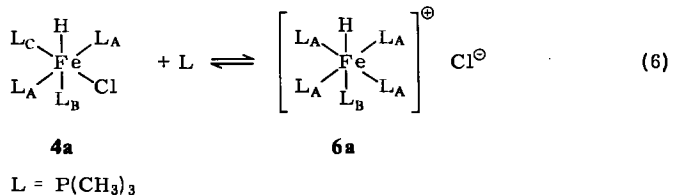
Tab. 2. $\{^1\text{H}\}$, $\{^31\text{P}\}$ -NMR-Daten [36.43 MHz], H_3PO_4 ext., -40°C

Komplex ^{a)}	Nr.	Lösungsmittel	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] und $^2J(\text{PP})$ [Hz]
$\text{L}_4(\text{H})\text{FeCl}$	4a	Toluol Aceton CH_3OH	$\delta\text{P}_\text{C} = +41.0$, dt; $\delta\text{P}_\text{A} = +19.1$, dd; $\delta\text{P}_\text{B} = +11.1$, q ^{e)} ; $^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}) = 27.5$; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C}) = 50.4$; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 30.5$ Superposition von Toluol- und Methanolspektrum wie 6d
$\text{L}_4(\text{H})\text{FeBr}$	4b	Toluol Aceton, CH_3OH oder CH_2Cl_2	A_2B_2 -Spektrum ^{b, e)} ; $\left(\frac{^2J(\text{AB})}{\nu_\text{A} - \nu_\text{B}} = 0.34\right)$; $\delta\text{P}_\text{A} \approx +20$; $\delta\text{P}_\text{B} \approx +15$; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) \approx 37$ wie 6d
$\text{L}_4(\text{H})\text{FeI}$	4c	Toluol Aceton, CH_3OH oder CH_2Cl_2	A_2B_2 -Spektrum ^{b, e)} ; $\left(\frac{^2J(\text{AB})}{\nu_\text{A} - \nu_\text{B}} = 0.29\right)$; $\delta\text{P}_\text{A} \approx +19$; $\delta\text{P}_\text{B} \approx +14$; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) \approx 49$ wie 6d
$[\text{L}_3(\text{H})\text{Fe}]\text{PF}_6$	6d	CH_2Cl_2	A_4B -Spektrum $\left(\frac{J(\text{AB})}{\nu_\text{A} - \nu_\text{B}} = 0.07\right)$; $\delta\text{P}_\text{A} = +14.0$, d; $\delta\text{P}_\text{B} = +0.1$, quin; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 35.1$
$[\text{L}_4(\text{CO})(\text{H})\text{Fe}]\text{PF}_6$	7c	Aceton	nicht analysiert
$[\text{L}_3(\text{CO})_2(\text{H})\text{Fe}]\text{PF}_6$	8a	Aceton	A_2B -Spektrum $\left(\frac{J(\text{AB})}{\nu_\text{A} - \nu_\text{B}} = 0.06\right)$; $\delta\text{P}_\text{A} = +16.1$; $\delta\text{P}_\text{B} = +5.7$; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 21.4$
$[\text{L}_3\text{L}'_2(\text{H})\text{Fe}]\text{PF}_6$	8b	Aceton	$\delta\text{P}_\text{A} = +23.7$, dt; $\delta\text{P}_\text{B} = +6.5$, tt; $\delta\text{P}_\text{C} = +168.0$, dt; $^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}) = 39.7$; $^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{A}) = 48.8$; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C}) = 94.6$
$[\text{L}_3(\text{C}_5\text{H}_8(\text{H})\text{Fe}]\text{PF}_6$	8c	Aceton	$\delta\text{P}_\text{A} = +42.7$, dd; $\delta\text{P}_\text{B} = +15.8$, dd; $\delta\text{P}_\text{C} = +9.5$, dd; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 48.8$; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C}) = 70.2$; $^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}) = 9.2$
$[\text{L}_2\text{L}'_3(\text{H})\text{Fe}]\text{PF}_6$	10	Aceton	$\delta\text{P}_\text{A} = +30.5$, q; δP_B und $\delta\text{P}_\text{C} \approx +173$, m ^{d)} ; $^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{A}) = 91.6$; $^2J(\text{P}_\text{C}\text{P}_\text{A}) = 91.6$; $^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}) = ?$ ^{d)}

^{a)} $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{L}' = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $-\text{b)}$ 24 MHz. $-\text{c)}$ Schlecht aufgelöst, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ kann nur näherungsweise entnommen werden, Zuordnung von P_A und P_B willkürlich. $-\text{d)}$ Wegen Überlagerung der Signale keine Zuordnung möglich. $-\text{e)}$ Zuordnung willkürlich.

(daneben ist eine zusätzliche Multipllettresonanz geringer Intensität nicht sicher zu identifizieren). Die roten Lösungen von **4a** enthalten demnach hauptsächlich kovalente, oktaedrische Komplexe mit H und Cl in *cis*-Stellung.

Mit polarereren Lösungsmitteln (z. B. Aceton bei *tiefer Temperatur*) erscheinen zusätzlich die Signale einer neuen Spezies, die auf Zusatz von $P(CH_3)_3$ oder bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel ausschließlich vorliegt und die Lösung gelb färbt (es ist dabei notwendig, die Lösung vor der Messung zu filtrieren): Das ^{31}P -NMR-Spektrum (d + quin 4:1) (Abb. 2b, Tab. 2) und das 1H -NMR-Spektrum (d quin) (Abb. 2a, Tab. 1a) zeigen das Vorliegen eines A_4BX -Spektrrentyps, womit ein kationischer, oktaedrischer Hydrido-eisenkomplex nachgewiesen ist.



Treibende Kraft ist hier sicherlich die Solvation des Anions durch das Methanol. Die entstehende Koordinationslücke wird durch $P(CH_3)_3$ (teilweise gleichzeitige Zersetzung von **4a**) aufgefüllt. (Ein ganz ähnlicher kationischer Hydridoruthenium-Komplex mit sterisch noch anspruchsvolleren Liganden wurde kürzlich erwähnt¹⁶⁾.)

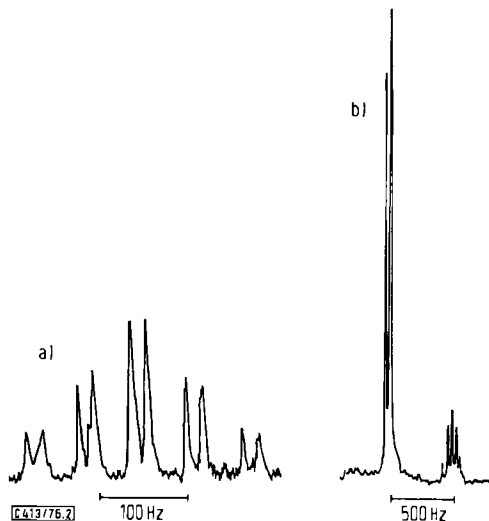
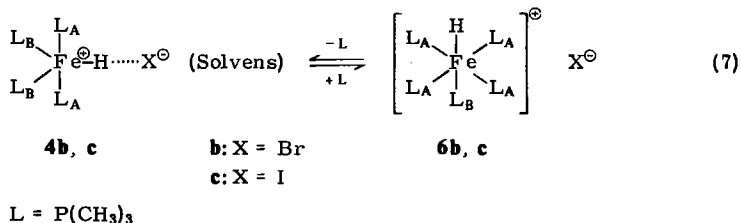


Abb. 2. a) $Fe-^1H$ -Resonanz (60 MHz) von **4a** in CH_2Cl_2 (\cong **6d**), $-20^\circ C$; b) $\{^1H\}-^{31}P$ -NMR-Spektrum (36.43 MHz) von **4a** in CH_2Cl_2 (\cong **6d**), $-40^\circ C$

Ganz ähnlich wie **4a** verhalten sich **4b** und **4c**, die mit polaren Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CH_3OH) ebenfalls (noch rascher als bei **4a**) gelbe Lösungen mit dem Hydridopentakis-(phosphin)eisen-Kation ergeben. Toluollösungen dieser Komplexe sind wie die von **4a**

¹⁶⁾ T. V. Ashworth und E. Singleton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 204.

dunkelrot gefärbt (wegen der besseren Löslichkeit ist allerdings eine bei -70°C sehr sorgfältig hergestellte CH_2Cl_2 /Toluollösung vorteilhafter), das ^{31}P -NMR-Spektrum enthält aber nur ein Signal vom A_2B_2 -Typ (Tab. 2). Die zugehörige Fe–H-Resonanz ist ohne Phosphorentkopplung nur von geringer Intensität, es liegt ihr wahrscheinlich eine Triplet- oder Quintettstruktur (äußere Linien nicht beobachtbar) zugrunde. Die chemische Verschiebung entspricht der des Signals einer gelben (das Kation **6b** bzw. **6c** enthaltenden) CH_2Cl_2 -Lösung nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur: Aus dem Quintett · Dublett wird eine Quintettresonanz, die gegenüber **6b, c** durch eine andere chemische Verschiebung und eine andere Kopplungskonstante gekennzeichnet ist (Tab. 1a). Dies deutet darauf hin, daß in beiden Fällen verwandte (im wesentlichen pentakoordinierte) Spezies vorliegen, im letzteren Fall aber nicht mehr in einem starren Molekül.

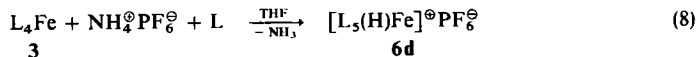


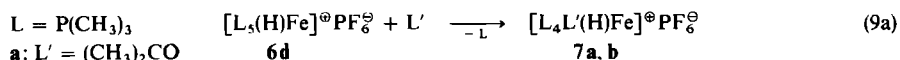
Demnach reicht die Solvataion des Anions durch THF oder Toluol im Falle des Cl^{\ominus} nicht zur Dissoziation aus. Br^{\ominus} und besser I^{\ominus} können nur als Ionenpaar mit dem Eisenkation von Toluol solvatisiert werden. Besser das Anion solvatisierende Lösungsmittel trennen X^{\ominus} ganz ab und führen zu **6b, c** [Gl. (7)]. Bei höherer Temperatur sind **6a–c** in diesen Solventien in bezug auf eine Liganddissoziation instabil, der resultierende pentakoordinierte Kationkomplex ist, wie viele solche Übergangsmetallkomplexe, nicht starr. Allerdings schließt sich dann bei ca. $+30^{\circ}\text{C}$ eine rasche Zersetzungsreaktion an, die zu paramagnetischen Spezies (L_2FeX_2) führt.

Die Lösungsmittel und die Temperatur spielen bei diesen Komplexen eine hervorragende Rolle. Werden **6b** und **6c** in *koordinationsfähigen* Lösungsmitteln wie Aceton und Acetonitril bei *Raumtemperatur* gelöst, so bilden sich direkt kationische Komplexe, auf die im folgenden näher eingegangen wird.

Kationische Hydrido(trimethylphosphin)eisen-Komplexe: Darstellung und Eigenschaften

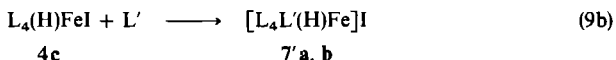
Die Darstellung und Isolierung des in Lösung leicht gebildeten Hydridopentakis(trimethylphosphin)eisen-Kations (s. o.) erfolgt am besten durch die Reaktion von **3** mit NH_4PF_6 [Gl. (8)]. Das als tief gelber Feststoff kristallisierende **6d** hat die gleichen NMR-spektroskopischen Daten wie **6a–c**, das IR-Spektrum weist eine $\nu(\text{Fe–H})$ -Bande bei 1832 cm^{-1} auf (Tab. 3). Löst man **6d** oder **4c** in Aceton oder Acetonitril bei *Raumtemperatur*, so zeigen diese deutlich die Tendenz, $\text{P(CH}_3\text{)}_3$ - bzw. Halogen-Liganden abzugeben [Gl. (9a, b)].





a: $L' = (CH_3)_2CO$

b: $L' = CH_3CN$



Dementsprechend weisen Lösungen von **6d** und **4c** in Aceton und Acetonitril das gleiche 1H -NMR-Spektrum auf: für die Fe–H-Resonanz ein dtd (Abb. 3a, Tab. 1a). Die Natur des Liganden L' scheint hierbei keinen Einfluß zu haben. **7a** und **7b** wurden nicht in Substanz isoliert. THF-Lösungen von **6d** nehmen auch Kohlenmonoxid schnell auf, und es läßt sich **7c** als blaßgelber Feststoff erhalten [Gl. (10)].

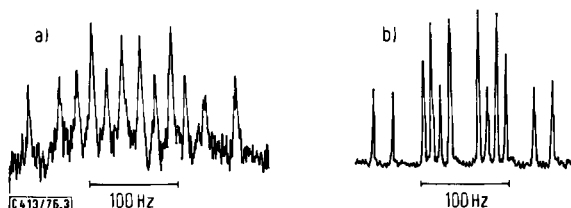
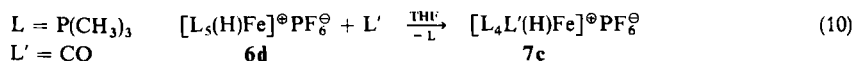
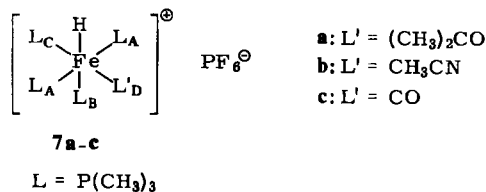


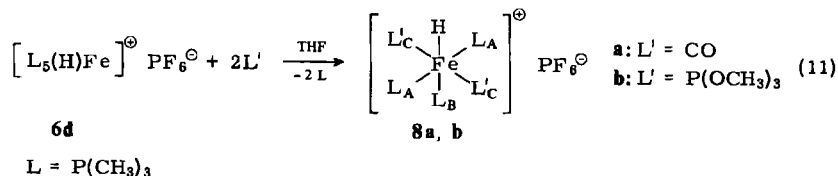
Abb. 3. a) Fe– 1H -Resonanz (60 MHz) von **7b** in CH_3CN (\cong **7a** in $(CH_3)_2CO$), +30°C; b) Fe– 1H -Resonanz (60 MHz) von **7c** in CH_3CN , +30°C

Die Fe–H-Resonanz von **7c** erscheint ebenso wie die von **4a** oder **7a, b** als dtd, ist aber durch andere Kopplungskonstanten gekennzeichnet (Abb. 3b, Tab. 1a). Die $\{^1H\}$ - ^{31}P -NMR-Resonanz ist sehr komplex und wurde nicht näher analysiert. Das IR-Spektrum weist eine $\nu(Fe-H)$ -Bande bei 1871 cm^{-1} auf ($\nu(C\equiv O)$ 1912 cm^{-1}).

Aus den Spektren läßt sich so eine oktaedrische *cis*-Struktur für **7a–c** ableiten.

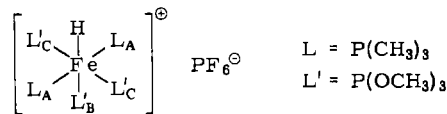


Bei längeren Reaktionszeiten nach Gl. (10) oder bei $L' = P(OCH_3)_3$ reagiert **6d** zu **8a, b** [Gl. (11)].

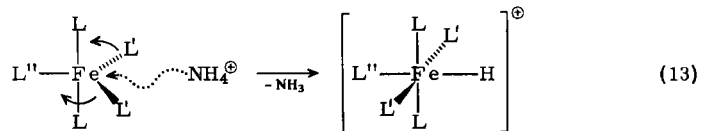


nimmt bei tiefer Temperatur zu, beruht aber nicht auf einer P–H-Kopplung ($\{^{31}\text{P}\}$). Die Protonen des Isoprenliganden lassen eine Kopplung mit nur einem Phosphoratom erkennen, auch diese verschwindet durch Erhöhen der Meßtemperatur auf $+30^\circ\text{C}$. Dies weist **8c** – neben dem Zusammenfallen der nur bei tiefer Temperatur getrennten und zum Dublett aufgespaltenen drei PCH_3 -Signale – als bei Raumtemperatur nicht starres Molekül aus. Eine Ligandenbewegung könnte über das im Gleichgewicht vorhandene, formal pentakoordinierte **8c/II** wirksam werden. Damit ist auch in Übereinstimmung, daß neben der CH_3 - und der CH -Resonanz des Isoprenliganden nur *eine* CH_2 -Gruppe zu erkennen ist, die andere ist, wie nach obigem Gleichgewicht zu erwarten, vermutlich sehr breit und könnte so einer Identifizierung entgehen. Das $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab. 2) bei tiefer Temperatur weist drei scharfe Multiplettsignale auf und zeigt das bevorzugte Vorliegen einer Form an, ohne daß eine Entscheidung zugunsten **8c/I** oder **8c/II** getroffen werden kann.

Der dreifach phosphitsubstituierte Komplex **10** zeigt als einziger dieser Komplexe keinen Phosphin- sondern einen Phosphit-Liganden in *trans*-Stellung zum Wasserstoff an (^1H - und ^{31}P -NMR). Die Lage der $\nu(\text{Fe}-\text{H})$ -Valenzschwingungsbande erfährt dabei kaum eine Veränderung (Tab. 3).

**10**

Aus den spektroskopischen Daten ergibt sich damit folgendes einfache Modell für die Ausbildung der Struktur der Komplexe [Gl. (13)].



Denkt man sich ein Proton vom Ammonium-Kation als zwischen den beiden sterisch anspruchsloseren Liganden L' des Eisen(0)-Komplexes unter Winkelaufweitung eingeführt – dies ist sowohl für den Übergangszustand als auch für das resultierende Hydrido-komplex-Kation die sterisch „beste“ Lösung –, so erhält das Proton dadurch sofort die experimentell nachgewiesene *trans*-Position zu L'' . Auch die Anordnung von L und L' wird so direkt richtig vorhergesagt.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* mit Sachmitteln unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur und Herrn Univ.-Doz. Dr. H.-F. Klein danke ich für ihr reges Interesse und ihre stete Bereitschaft zu anregenden Diskussionen. Für die Aufnahme eines Großteils der ^{31}P -NMR-Spektren schulde ich Herrn Priv.-Doz. Dr. F. H. Köhler Dank.

Experimenteller Teil

Geräte und Arbeitsweise wurden an anderer Stelle beschrieben⁹⁾. Farbe, Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte, Analysen und ggf. $\nu(\text{Fe}-\text{H})$ -Valenzschwingungsbanden der beschriebenen Komplexe sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Farbe, Schmelzpunkte, Analysen und $\nu(\text{Fe}-\text{H})$ (IR: Nujol, cm^{-1})

Nr.	Farbe	Schmp. ^{a)} [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		$\nu(\text{Fe}-\text{H})$
				C	H	
1a	blaußblau	115–117	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{FeP}_2$ (278.9)	Ber. 25.84 Gef. 25.82	6.50 6.52	
1b	blaußblau	115 (Zers.)	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{FeP}_2$ (367.8)	Ber. 19.59 Gef. 19.42	4.93 4.89	
1c	grün	Zers. > 130	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{FeI}_2\text{P}_2$ (461.8)	Ber. 15.61 Gef. 15.47	3.93 3.89	
2c	dunkel- violettbraun	74–78 (Zers.)	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{FeI}_2\text{P}_4$ (614.0)	Ber. 23.48 Gef. 23.52	5.91 5.95	
4a	tiefrot	95	$\text{C}_{12}\text{H}_{37}\text{ClFeP}_4$ (396.6)	Ber. 36.34 Gef. 35.99	9.40 9.25	1786 st
4b	tiefrot	110–115 (Zers.)	$\text{C}_{12}\text{H}_{37}\text{BrFeP}_4$ (441.1)	Ber. 32.68 Gef. 32.32	8.46 8.28	1790 st
4c	dunkelrot	130 (Zers.)	$\text{C}_{12}\text{H}_{37}\text{FeP}_4$ (488.1)	Ber. 29.53 Gef. 29.87	7.64 7.67	1793 st
5a^{b)}	gelb	70 (Zers.)	$\text{C}_{18}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{P}_6$ (641.1)			1778 m (br.)
5b^{b)}	gelb	70 (Zers.)	$\text{C}_{18}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{Fe}_2\text{P}_6$ (730.0)			1781 m (br.)
6d	tiefgelb	189	$\text{C}_{15}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{FeP}_6$ (582.2)	Ber. 30.95 Gef. 30.71	7.96 7.87	1832 m (br.)
7c	blaußgelb	212	$\text{C}_{13}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{FeOP}_5$ (534.1)	Ber. 29.23 Gef. 28.32	6.98 6.44	1871 st
8a	farblos	259	$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{FeO}_2\text{P}_4$ (486.1)	Ber. 27.18 Gef. 26.66	5.81 5.73	1889 st
8b	hellgelb	224	$\text{C}_{15}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{FeO}_6\text{P}_6$ (678.2)	Ber. 26.57 Gef. 26.31	6.84 6.83	1877 m
8c	braun	243	$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{FeP}_4$ (497.2)	Ber. 33.82 Gef. 32.77	7.10 6.93	– ^{d)}
8d	rot	^{c)}	$\text{C}_{17}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{FeP}_5$ (574.2)	Ber. 35.56 Gef. 35.26	7.90 7.69	– ^{d)}
10	farblos	244	$\text{C}_{15}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{FeO}_9\text{P}_6$ (726.2)	Ber. 24.81 Gef. 24.70	6.38 6.23	1880 m (br.)

^{a)} **1a, b, c, 2c, 4b, c, 5a, b:** verschlossenes Rohr, Kupferblock; **4a, 6d, 7c, 8a, b, c, 10:** Differential-Kalorimetrie (DSC 2, Perkin-Elmer).

^{b)} Nicht rein, s. Text.

^{c)} Umwandlung in **8c** nach längerem Lagern.

^{d)} S. Text.

Dichloro-, Dibromo- und Dijodbis(trimethylphosphin)eisen (**1a, 1b und 1c**)

a) Zu 1.0 g FeCl_2 (7.9 mmol), in 30 ml Ether suspendiert, werden 1.6 ml $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (16 mmol) pipettiert. Nach 30 min Rühren und anschließendem Filtrieren wird durch langsames Abkühlen kristallisiert: blaußblaue Kristalle. Durch Einengen der Mutterlauge, die ebenfalls reines **1a** enthält, werden insgesamt 2.1 g (95%) **1a** isoliert.

b) 10.0 g $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (49.2 mmol) bzw. 12.0 g $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (47.7 mmol) werden mit 10 ml Wasser in 50 ml Benzol suspendiert und mit 10 ml $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ versetzt. Dann wird das Wasser azeotrop abdestilliert. Die hellblaue Benzollösung wird filtriert und in der Wärme Hexan bis zur beginnenden Trübung zugefügt. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich große blaßblaue Platten ab. Zusammen mit dem durch Abziehen der Mutterlauge erhaltenen Produkt werden 11.4 g (83%) **1a** bzw. 15.1 g (86%) **1b** isoliert.

c) 2.0 g **1a** (7.17 mmol) in 30 ml THF werden zusammen mit 1.25 g LiBr (14.34 mmol) bzw. 2.15 g NaI (14.34 mmol) 6 h gerührt. Abziehen des Lösungsmittels und Aufkondensieren von Ether/Pentan liefert nach dem Filtrieren blaßblaue (**1b**) bzw. grüne (**1c**) Kristalle durch Abkühlen, deren Ausbeute durch Abziehen der Mutterlauge auf 2.4 g (92%) **1b** bzw. 2.9 g (87%) **1c** erhöht werden kann.

d) Ein Überschuß an Säure bei der Darstellung von **4a**, **4b** und **4c** liefert **1a**, **1b** und **1c**, die wie beschrieben aus Ether oder Pentan isoliert werden. Die Ausbeuten sind bei einer 2:1-Stöchiometrie am größten (bis zu 80%).

Dichloro-, Dibromo- und Diiodotetrakis(trimethylphosphin)eisen (2a, 2b u. 2c): Zu Lösungen von **1a** und **1b** in Ether bzw. **1c** in Pentan wird ein fünffacher Überschuß $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ pipettiert. Nach dem Filtrieren werden die Lösungen auf -60°C abgekühlt. Es kristallisieren grüne (**2a, b**) bzw. dunkelviolettbraune Kristalle (**2c**). Nach dem Dekantieren des Lösungsmittels werden Lösungsmittelreste bei -50°C i. Vak. entfernt. Nach dem Aufwärmen auf -20°C gehen **2a** und **2b** unter Farbumwandlung von grün nach fast farblos wieder in **1a** und **1b** über (IR). **2c** kann unverändert bei Raumtemp. aufbewahrt werden. Ausb. 92%.

Reaktion von 1a–c mit Sauerstoff: Spuren von O_2 färben die Lösungen dieser Komplexe tiefrot. Zusatz von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und Erwärmen der Lösungen stellt die ursprüngliche Farbe wieder her. Der Vorgang läßt sich mehrmals wiederholen. Zur Trockene eingedampft, zeigen die IR-Spektren des erhaltenen Feststoffs neben Banden der Ausgangskomplexe nur solche für $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$.

Reaktion von 1a–c mit Kohlenmonoxid und Trimethylphosphit: Werden Lösungen der genannten Komplexe einer CO -Atmosphäre ausgesetzt, so bildet sich rasch ein gelber Niederschlag, der zwei CO -Liganden pro Fe -Atom enthält¹⁹⁾ (Analyse, IR).

Zusatz von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (= L') liefert einen orangen Niederschlag, der hauptsächlich das Ion $\text{fac}[\text{L}_3\text{L}'_3\text{Fe}]^{2\oplus}$ enthält (³¹P-NMR).

cis-Chloro-, -Bromo- und -Iodohydridotetrakis(trimethylphosphin)eisen (4a, 4b und 4c)

a) 1.0 g **3**⁹⁾ (2.78 mmol) in 30 ml Ether wird mit 14 ml 0.2 N HCl /Ether bzw. HBr /Ether durch langsames Zutropfen unter Rühren bei -10°C versetzt. Man läßt auf 0°C erwärmen, filtriert schnell und kristallisiert durch Kühlen. Die dunkelroten Kristalle müssen bei tiefer Temperatur durch Dekantieren und Abziehen von Lösungsmittelresten getrocknet werden, dann sind sie auch bei Raumtemp. längere Zeit lagerfähig, Ausb. 684 mg (62%) **4a** bzw. 822 mg (67%) **4b**.

Ganz analog wird bei der Reaktion von **3** mit DCI /Ether verfahren. Das Produkt wird IR-spektroskopisch untersucht, wobei das in Trimethylphosphin eingebaute Deuterium allerdings nicht identifiziert werden kann.

b) Eine Lösung von **3**⁹⁾ in THF wird mit Ammonium- oder Phosphoniumsalz (1:1) bei ca. 0°C gerührt, bis das Salz aufgelöst bzw. die Lösung tiefrot ist. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile, was rasch erfolgen soll, wird mit Pentan (**4a**) oder Ether (**4b** und **4c**) aufgenommen, filtriert und durch Kühlen kristallisiert. Die Isolierung erfolgt wie unter a) beschrieben. Folgende Ansätze und Ausbeuten waren typisch:

1. 2.0 g **3** (5.56 mmol) + 626 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]\text{Cl}$ (5.56 mmol): 1.20 g (55%) **4a**
2. 1.5 g **3** (4.17 mmol) + 654 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]\text{Br}$ (4.17 mmol): 0.88 g (48%) **4b**

3. 1.2 g **3** (3.33 mmol) + 680 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]\text{I}$ (3.33 mmol): 1.02 g (63%) **4c**
 4. 1.7 g **3** (4.72 mmol) + 463 mg NH_4Br (4.72 mmol): 0.67 g (32%) **4b**
 5. 0.9 g **3** (2.50 mmol) + 362 mg NH_4I (2.50 mmol): 0.72 g (59%) **4c**

Bei diesen Umsetzungen nach a) und b) bildet sich daneben ein gelber Niederschlag, der beim leichten Erwärmen der Lösung rasch zunimmt. Weiteres Erwärmen überführt diesen weitgehend in **1a**, **1b** oder **1c** (**IR**). Nach dem Abfiltrieren enthält das Filtrat u. a. auch L_4FeH_2 ⁹⁾ (**IR**).

Hydridopentakis(trimethylphosphin)eisen-hexafluorophosphat (6d): 2.0 g **3** (5.56 mmol) in 40 ml THF werden mit 0.56 ml $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und 906 mg NH_4PF_6 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird filtriert, und durch abwechselndes Erwärmen und Kühlen scheiden sich 2.1 g (66%) **6d** als gelbe Kristalle ab. Diese werden i. Vak. getrocknet.

cis-Carbonylhydridotetrakis(trimethylphosphin)eisen-hexafluorophosphat (7c)

a) Eine Lösung von 800 mg **6d** (1.37 mmol) wird 20 min einer CO-Atmosphäre ausgesetzt. Dann wird filtriert und ebenfalls durch abwechselndes Erwärmen und Kühlen ein gelber Niederschlag erhalten, der i. Vak. getrocknet wird, Ausb. 520 mg (71%).

b) 388 mg „ $\text{L}_4(\text{CO})\text{Fe}^{\text{II}}$ “ (**9a**)¹¹⁾ (1.0 mmol) in 20 ml THF werden mit 163 mg NH_4PF_6 10 h gerührt. Nach Filtration wird wie unter a) aufgearbeitet, Ausb. 266 mg (50%).

Dicarbonylhydridotris(trimethylphosphin)eisen-hexafluorophosphat (8a)

a) Es wird wie bei der Darstellung von **7c** nach Methode a) verfahren, allerdings beträgt die Reaktionszeit 3 d. Auch die Aufarbeitung erfolgt analog. Aus 1.2 g **6d** (2.06 mmol) erhält man so 760 mg (76%) **8a**.

b) Entsprechend der Darstellung von **7c** nach Methode b) werden aus 700 mg $\text{L}_3(\text{CO})_2\text{Fe}$ (**9b**)⁹⁾ (2.06 mmol) und 336 mg NH_4PF_6 840 mg (84%) **8a** erhalten.

Hydridotris(trimethylphosphin)bis(trimethylphosphit)eisen-hexafluorophosphat (8b)

a) Zu 600 mg **6d** (1.03 mmol) in 30 ml THF werden 0.5 ml $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (3.83 mmol) pipettiert. Nach dem Filtrieren erhält man durch Kühlen gelbe Nadeln, die i. Vak. getrocknet werden, Ausb. 636 mg (91%).

b) Wie bei der Darstellung von **7c** nach Methode b) werden aus 1.3 g $\text{L}_3\text{L}'_2\text{Fe}$ (**9c**)⁹⁾ (2.44 mmol) und 400 mg NH_4PF_6 1.3 g (78%) **8b** erhalten.

(1,1-Dimethylpropenyl)tetrakis(trimethylphosphin)eisen-hexafluorophosphat (8d): 1.5 g $\text{L}_3(\text{C}_5\text{H}_8)\text{Fe}$ (**9d**)⁹⁾ (4.26 mmol) werden mit 694 mg NH_4PF_6 in 40 ml THF und 0.5 ml $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ versetzt und nach kurzem Rühren im Eisbad 10 h stehengelassen. Von den gebildeten roten Kristallen wird dekantiert und bei -20°C i. Vak. getrocknet, Ausb. 1.27 g (52%).

Hydrido(isopren)tris(trimethylphosphin)eisen-hexafluorophosphat (8c): Setzt man nach obiger Darstellung für **8d** kein $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ zu (oder trocknet **8d** bei 20°C i. Vak.), so erhält man einen braunen Feststoff in entsprechender Ausbeute.

Hydridobis(trimethylphosphin)tris(trimethylphosphit)eisen-hexafluorophosphat (10): 1.1 g $\text{L}_2\text{L}'_3\text{Fe}$ (**9e**)⁹⁾ (1.90 mmol) und 309 mg NH_4PF_6 in 30 ml THF werden 5 h gerührt. Dann wird die Lösung filtriert und durch wiederholtes Erwärmen/Abkühlen ein farbloser Niederschlag erhalten, der i. Vak. getrocknet wird, Ausb. 83 mg (64%).

[413/76]