

Funktionelle Trimethylphosphinderivate, V¹⁾

Kovalente Methyleisen(II)-Phosphinkomplexe

Hans Heinz Karsch

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

Eingegangen am 29. Oktober 1976

Die Umsetzung von CH_3X ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit den im Lösungsgleichgewicht vorliegenden Isomeren L_4Fe ($\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$) (**1a**) und $\text{L}_3(\text{H})[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]\text{Fe}$ (**1b**) führt unter oxidativer Addition an **1a** zu Methyleisenverbindungen $\text{L}_4(\text{CH}_3)\text{FeX}$ (**2**). Diesem Reaktionstyp entspricht auch die Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$, hier allerdings unter Verdrängung eines $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden und Ausbildung einer $\text{Fe}-\text{C}-\text{S}$ -Dreiringeinheit, so daß $\text{L}_3(\text{CH}_3\text{SCH}_2)\text{FeCl}$ (**7**) erhalten wird. Methyleisenkomplexe sind auch durch Reaktion von L_2FeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**5a, b**) mit LiCH_3 in Gegenwart von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ zugänglich, wobei ebenfalls $\text{L}_4(\text{CH}_3)\text{FeX}$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**2a, b**) sowie *cis*- $\text{L}_4(\text{CH}_3)_2\text{Fe}$ (**6**) erhalten werden. Substitutionsreaktionen am Dimethyleisenkomplex **6** mit CO und $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ergeben die Komplexe *cis*- $\text{L}_3\text{L}'(\text{CH}_3)_2\text{Fe}$ (**9**) und *cis*- $\text{L}_2\text{L}'\text{L}''(\text{CH}_3)_2\text{Fe}$ (**10, 11**) ($\text{L}', \text{L}'' = \text{CO}, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$), wobei der neue Ligand immer *trans*-ständig zu einer Methyleisen-Gruppe eingebaut wird.

Functional Derivatives of Trimethylphosphine, V¹⁾

Covalent Methyliron(II) Phosphine Complexes

CH_3X ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) reacts with the equilibrium mixture of the isomers L_4Fe ($\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$) (**1a**) and $\text{L}_3(\text{H})[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]\text{Fe}$ (**1b**) in solution to yield methyliron compounds $\text{L}_4(\text{CH}_3)\text{FeX}$ (**2**) by oxidative addition to **1a**. The reaction with $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$ is of the same type, but hereby substitution occurs of a $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ligand with formation of a $\text{Fe}-\text{C}-\text{S}$ -three-membered ring system to give $\text{L}_3(\text{CH}_3\text{SCH}_2)\text{FeCl}$ (**7**). Methyliron complexes can also be obtained by the treatment of L_2FeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**5a, b**) with LiCH_3 in the presence of $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ whereby $\text{L}_4(\text{CH}_3)\text{FeX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**2a, b**) and *cis*- $\text{L}_4(\text{CH}_3)_2\text{Fe}$ (**6**) are formed. Substitution reactions of the dimethyl complex **6** with CO and $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ yield the complexes *cis*- $\text{L}_3\text{L}'(\text{CH}_3)_2\text{Fe}$ (**9**) and *cis*- $\text{L}_2\text{L}'\text{L}''(\text{CH}_3)_2\text{Fe}$ (**10, 11**) ($\text{L}', \text{L}'' = \text{CO}, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$), the new ligand invariably entering a position *trans* to a CH_3Fe group.

Alkyleisenkomplexe, allgemein eine vor allem im Hinblick auf Fragen der Homogenkatalyse gut untersuchte Verbindungsklasse, sind mit einfachen, einzähligen Ligandensystemen bisher nur in Ausnahmefällen beschrieben²⁻⁵). Mit Phosphinliganden sind

¹⁾ IV. Mitteil.: H. H. Karsch, Chem. Ber. 110, 2222 (1977).

²⁾ M. Pankowski und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. 30, 227 (1971).

³⁾ M. Pankowski, E. Samuel und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. 97, 105 (1975).

⁴⁾ Y. Kubo, L. S. Pu, A. Yamamoto und S. Ikeda, J. Organomet. Chem. 84, 369 (1975).

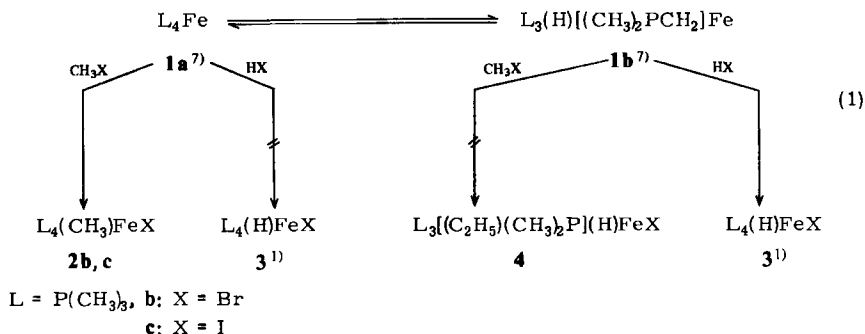
⁵⁾ E. L. Muetterties und J. W. Rathke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 850.

solche Komplexe nur in Gegenwart von $\text{CO}^{-2,3)}$ oder Cyclopentadienyl-Liganden stabil⁶⁾, mit $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ist ein kationischer Komplex $[\text{L}_5(\text{CH}_3)\text{Fe}]\text{PF}_6$ erwähnt⁵⁾.

Durch die Isolierung von L_4Fe^0 ($\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$), dessen Isomeres $\text{L}_3(\text{H})[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]\text{Fe}$, [Gl. (1)], einen Komplex mit einer σ -Alkyseisen-Kohlenstoffbindung repräsentiert⁷⁾, zeigte sich nun ein Weg zur Darstellung ausschließlich phosphinsubstituierter Alkyseisenkomplexe. Damit bot sich auch die Möglichkeit, den schon früher beschriebenen trimethylphosphin-stabilisierten Methylnickel-⁸⁾ und Methylkobaltkomplexen⁹⁾ analog aufgebaute, einfache Methylenkomplexe an die Seite zu stellen. Die Darstellung und Untersuchung der Eigenschaften der kovalenten Vertreter dieser Reihe wird im vorliegenden, die der kationischen Systeme in einem nachfolgenden Bericht¹⁰⁾ mitgeteilt.

Alkylierung und Protonierung von L_4Fe

Gleichung (1) zeigt die synthetische Konzeption zur Darstellung von Methylenkomplexen durch oxidative Addition von Methylhalogeniden an L_4Fe ($\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$), ein Weg, der bei Methylnickel-⁸⁾ und -kobaltkomplexen⁹⁾ erfolgreich war.



Bei der vergleichbaren Reaktion von „ L_4Fe “ (1) mit Protonensäuren HX wird unabhängig davon, mit welchem der beiden im Isomerengleichgewicht vorliegenden Formen **1 a** und **1 b** diese Reaktion eintritt, das gleiche Endprodukt **3**¹⁾ erwartet. Es konnte gezeigt werden, daß in diesem Falle das Isomere **1 b** unter Fe–C-Bindungsspaltung reagiert¹⁾. Bei einer Reaktion mit Methylhalogeniden CH_3X sind jedoch für die beiden Reaktionswege unterschiedliche Produkte zu erwarten: Nur bei der Reaktion mit der Eisen(0)-Stufe **1 a** ist die Bildung von Methylenhalogenid-Komplexen möglich.

Die glatte Reaktion von CH_3X mit L_4Fe zu **2 b, c** [Gl. (1)] zeigt, daß dabei, ganz im Unterschied zur Reaktion von HX , das Isomere **1 a** in die Reaktion eingeht. Durch die Abwesenheit einer νFeH -Valenzschwingungsbande in den IR-Spektren der Reaktions-

⁶⁾ Ein nur teilweise charakterisierter Komplex $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3(\text{CH}_3)_2\text{Fe}$ wurde als instabil oberhalb -10°C beschrieben⁴⁾.

⁷⁾ H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **87**, 630 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 637 (1975); H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **110**, 2200 (1977).

⁸⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **109**, 2524 (1976), bzw. dort zit. Literatur.

⁹⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **108**, 944 und 956 (1975); **109**, 1453 (1976).

¹⁰⁾ H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **110**, 2712 (1977), nachstehend.

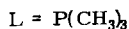
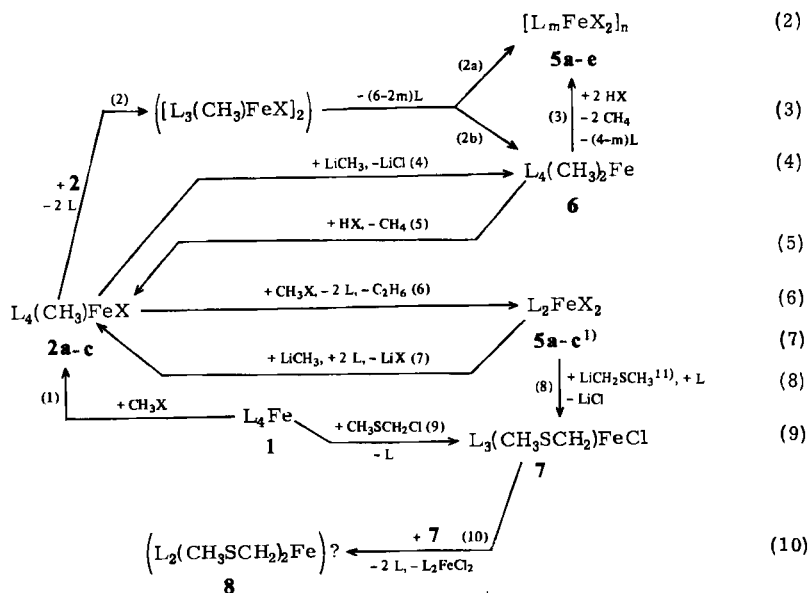
produkte, wie sie 4 (ähnlich wie 3¹⁾) aufweisen müßte, kann ein Weg über 1b ausgeschlossen werden*).

Darstellung und Eigenschaften

Methylbromid und -iodid addieren sich nach Gl. (1) in Pentan leicht an 1 unter Bildung von 2b, c. Allerdings wirken Quartärisierung von P(CH₃)₃ und Weiterreaktion zu 5b, c [Gl. (2) und (6)] ausbeutevermindernd und führen zu Verunreinigungen der Produkte. Ein Überschuß an Methylhalogenid ergibt, analog zur Reaktion mit HX¹⁾, fast quantitativ 5b, c [Gl. (6)].

Unter Addition reagiert auch CH₃SCH₂Cl mit 1 in Pentan bei gleichzeitiger P(CH₃)₃-Abgabe zu 7 [Gl. (9)].

Zu den gleichen Produkten führt ein zweiter, unabhängiger Weg, der auch zweifache Alkylierung ermöglicht: 5a, b reagieren über 2a, b zu 6 [Gl. (7), (4)] sowie zu 8 [Gl. (8), (10)].



	X	m in Gl. (2)(3)
a	Cl	2
b	Br	2
c	I	2
d	OH	0
e	OCH ₃	0

An beide Primärschritte (7) und (8) schließt sich [ebenso wie bei den Reaktionen nach Gl. (1) und (9)] beim Erwärmen oder im Vakuum (hier in Gegenwart von Lösungsmittelspuren, z. B. beim Trocknen) rasch eine Zersetzung an, wobei L₂FeX₂ und P(CH₃)₃

* Anmerkung bei der Korrektur (4. 5. 1977): Unter veränderten Bedingungen ist ein Weg über 1b aber möglich: H. H. Karsch, in Vorbereitung.

¹¹⁾ D. J. Petersen, J. Org. Chem. 32, 1717 (1967).

gebildet werden [Gl. (10) und (2)]. Von den weiteren Folgeprodukten kann nur **6** rein erhalten werden, während das als gut pentanlösliches, rotes, thermisch instabiles Öl anfallende **8** sich nur IR-spektroskopisch untersuchen ließ. Auf Grund seiner Eigenschaften und der Analogie zur Bildung von **6** könnte es sich um $L_2(CH_3SCH_2)_2Fe$ handeln, doch bleibt diese Annahme vorerst rein spekulativ.

Der Dimethylkomplex **6** ist nach Gl. (4) leichter zu erhalten. Die Ausbeuten sind hier nur dadurch beschränkt, daß der Komplex in Lösung leicht Phosphin verliert (s. u.) und sich anschließend zersetzt. Als festes Zersetzungsprodukt war nur metallisches Eisen, nicht L_4Fe^7 , nachzuweisen. Deshalb muß mit Phosphinüberschuß und in einem leicht flüchtigen Reaktionsmedium (Ether) gearbeitet werden (vgl. exp. Teil), beim Arbeiten z. B. in THF tritt bei dessen Entfernung i. Vak. fast vollständige Zersetzung ein. Das gleiche gilt für die Darstellung von **2a** und **7**.

Die orangebraunen (**6**), dunkelroten (**2a, b**), rotvioletten (**2c**) bzw. tiefvioletten (**7**) Kristalle lassen sich alle aus Pentan kristallisieren, ihre Löslichkeit sinkt in dieser Reihenfolge. Sowohl im Festzustand als auch noch mehr in Lösung werden sie von Luftsauerstoff schnell zersetzt. Ohne Phosphinzusatz sind ihre Lösungen bei Raumtemperatur nur kurze Zeit stabil. Ohne Lösungsmittelpuren sind diese Komplexe aber stabil und können deshalb längere Zeit gelagert sowie ausreichend charakterisiert werden. Sie stellen u. W. die ersten Beispiele für CO-freie Alkyleisenhalogenid- bzw. stabile Dialkyleisenphosphin-Komplexe⁶⁾ dar.

Die Disproportionierungsreaktionen (2) und (10) entsprechen denen der Alkylkobalt(II)-Komplexe, bei denen „ $L_3(CH_3)CoCl$ “ sich einer Isolierung durch die Bildung von L_3CoCl_2 und $L_3(CH_3)_2Co$ ganz entzieht⁹⁾, steht aber im Gegensatz zu dem Verhalten von $L_2(CH_3)_2Ni$, das mit L_2NiCl_2 zu $L_2(CH_3)NiCl$ komproportioniert¹²⁾ (**5a** und **6** reagieren auch nicht zu **2a**).

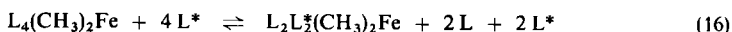
Anders als der Dimethylnickelkomplex reagiert **6** auch nur überraschend langsam mit Methanol und Wasser, wobei keine Methyleisenhydroxid- bzw. -methylat-Zwischenstufen faßbar sind.

Die starke Brückenbildungstendenz der OH- bzw. OCH_3 -Anionen führt dazu, daß nur Eisenhydroxid bzw. -methylat erhalten werden. Br^\ominus und I^\ominus sind zur Brückenbildung weniger geeignet, so daß **2b, c** hier isolierbar sind. Bei dieser Reaktion nach Gl. (3) und (5) wird HX am besten in Form der Salze $[(CH_3)_3PH]X$ oder NH_4X eingesetzt.

Substitutionsreaktionen

Die bei Raumtemperatur langsam einsetzende Zersetzung von **6** in Lösung läßt sich durch Zusatz von $P(CH_3)_3$ verlangsamen. Dies legt die Vermutung nahe, daß eine Phosphindissoziation die Zersetzung einleitet [Gl. (11)].

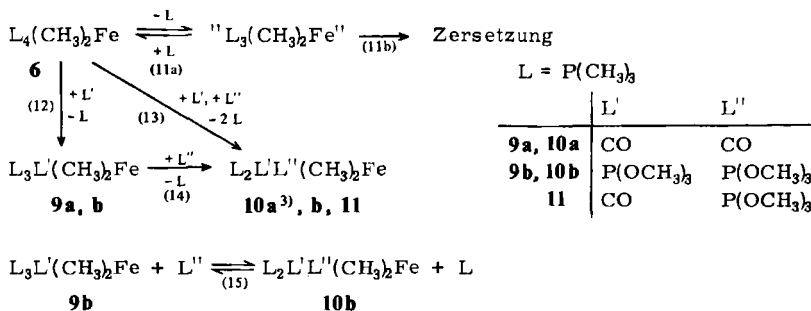
Tatsächlich wird bei Zugabe von perdeuteriertem Trimethylphosphin (= L^*) dieses gemäß Gl. (16) in **6** eingebaut, und zwar, zumindest bei längeren Reaktionszeiten (s. exp. Teil), statistisch ohne Bevorzugung einer bestimmten Position.



Mit anderen Liganden erweist sich dieser Schritt als nicht mehr umkehrbar; CO und $P(OCH_3)_3$ werden rasch und quantitativ eingebaut [Gl. (12)]. Mit überschüssigem $P(OCH_3)_3$ bzw. CO lassen sich auch die Disubstitutionsprodukte erhalten [Gl. (13), (14)].

¹²⁾ H. H. Karsch, Dissertation, Univ. Würzburg 1974.

Die Reaktion ist mit CO langsam, so daß sich **9a** leicht rein erhalten läßt. Sie verläuft aber bei längeren Reaktionszeiten irreversibel zu **10a**³⁾, während sich mit P(OCH₃)₃ ein Gleichgewicht (15) einstellt, das selbst in Gegenwart eines großen Phosphitüberschusses noch weitgehend auf der linken Seite liegt. Durch Auskristallisieren des schwerer löslichen **10b** oder im Vakuum läßt sich, bedingt durch die größere Flüchtigkeit von L gegenüber L', das Gleichgewicht (15) nach rechts verschieben.



Der spektroskopische Befund (s. u.), daß L' in allen Fällen in *trans*-Position zu den beiden zueinander *cis*-ständigen Methyleisengruppen angetroffen wird, ist aus der Sicht der hier festgestellten leichten Substitutionsmöglichkeit (die auf einem dissoziativen 1. Schritt beruhen sollte – „S_N1'“) eher als thermodynamische Bevorzugung dieser Position zu deuten denn als ein kinetischer Effekt. Auch bei Methylnickel- und -kobaltkomplexen nimmt L' [= CO oder P(OCH₃)₃] stets diese *trans*-Position ein^{8,9)}.

Thermisch sind die CO-substituierten Komplexe stabiler als **6** (parallel zur geringeren Tendenz zur Liganddissoziation), im Gegensatz zu **9b** und **10b** [vgl. Gl. (15)], die in Lösung wie **6** nur begrenzte Zeit stabil sind. Alle können aber im Festzustand bei Raumtemperatur unzersetzt gelagert werden.

Infrarotspektren

Da die νFeC-Schwingungsbande wegen ihrer geringen Intensität nicht sicher zugeordnet werden kann, verbleiben die δ_sFeCH₃-Banden im Bereich von 1150–1200 cm⁻¹ als einziger Hinweis auf das Vorliegen dieser Gruppierung. Bei **7** und **8** tritt eine solche Bande aber nicht auf, und bei **9b**, **10b** und **11** ist sie durch Schwingungsbanden des Phosphitliganden verdeckt.

Während die Dimethyleisenkomplexe **6** und **9a** im Gegensatz etwa zu *trans*-L₂(CH₃)₂Ni und *trans*-L₃(CH₃)₂Ni⁸⁾, aber wie L₃(CH₃)₂Co, L₃(CH₃)₃Co⁹⁾ und auch [L₄(CH₃)₂Co]PF₆¹⁰⁾, zwei δ_sFeCH₃-Schwingungsbanden aufweisen und schon damit eine *cis*-Struktur dieser Komplexe wahrscheinlich machen, verbleibt bei den Spektren der Methylhalogenkomplexe **2a–c** nur noch eine dieser beiden Banden, die eine nur geringe Abhängigkeit von X aufweist. Die Ähnlichkeit der Spektren mit denen der Komplexe L₄(H)FeX¹⁾ läßt ein ähnliches Strukturprinzip erwarten.

Die Spektren von **7** und **8** zeigen keine Banden, die mit Sicherheit einer $\overline{\text{Fe}-\text{C}-\text{S}}$ -Dreiringstruktureinheit zugeordnet werden könnten. Nur geringe Lageunterschiede

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Dimethylisenkomplexe (Benzol, +25°C, TMS ext.)

$\begin{matrix} L_A \\ L_B \\ L_C \end{matrix} \text{Fe} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_3(1) \\ CH_3(2) \end{matrix}$	Nr.	δPCH_3 [ppm]	$^2J(PCH)$ [Hz]	$\delta POCH_3$ [ppm]	$^3J(POCH)$ [Hz]	$\delta FeCH_3(1)$ [ppm]	$^3J(PFeCH(1))$ [Hz]	$\delta FeCH_3(2)$ [ppm]	$^3J(PFeCH(2))$ [Hz]
$L_4(CH_3)_2Fe$	6 ^{b)}	+0.90, s(br)				-0.85, ^{a)q}	$P_{A_2B}(cis)$ 8.4 $P_C(trans)$ <1	ident. zu (1)	ident. zu (1)
$L_3(CO)(CH_3)_2Fe$	9a ^{d)}	A + 1.10, t ^(e) B + 1.03, d	N = 6.2 ^{e)} 8.0			-0.50, q	$P_{A_2B}(cis)$ 12.0	-0.29, dt	$P_{A_2}(cis)$ 10.9 $P_B(trans)$ 1.6
$L_3L'(CH_3)_2Fe$	9b ^{f)}	A + 1.28, t ^(e) B + 1.28 ^{g)}	N = 6.0 ^{e)} 8)	C + 3.43, d	9.9	$\approx -0.37, m^{e,b)}$	$P_{A_2B}(cis) \approx 10$ $P_C(trans) < 1$	$\approx -0.37, m^{e,b)}$	$P_{A_2}(cis) \approx 10$ $P_B(trans) < 1$ $P_C(cis) \approx 7$
$L_2L_2'(CH_3)_2Fe$	10b ^{h)}	A + 1.28, t ^(e)	N = 6.3 ^{e)}	B, C + 3.48, t ^(e) N = 8.3 ^{e)}		-0.31, dt ^{e)}	$P_{A_2}(cis)$ 11.4 $P_B(cis)$ 8.4	ident. zu (1)	ident. zu (1)
$L_2L'(CO)(CH_3)_2Fe$	11 ^{h)}	A + 1.32, t ^(e)	N = 7.1 ^{e)}	B + 3.51, d	10.5	-0.38, dt	$P_{A_2}(cis)$ 11.6 $P_B(cis)$ 9.8	-0.21, dt	$P_{A_2}(cis)$ 9.9 $P_B(trans)$ 3.0

^{a)} $L_A = P(CH_3)_3$, ^{b)} $L_B = L_C = P(CH_3)_3$, ^{c)} s. Text. ^{d)} $L_B = P(CH_3)_3$, $L_C = CO$. ^{e)} N = Abstand der äußeren Linien im Pseudotriplett t' der H_9PPH_9 -Spinsysteme. ^{f)} $L_B = P(CH_3)_3$, $L_C = P(OCH_3)_3$. ^{g)} Z. T. von P_ACH_3 überlagert. ^{h)} Teilweise Überlagerung. ⁱ⁾ $L_B = L_C = P(OCH_3)_3$. ^{j)} $L_B = P(OCH_3)_3$, $L_C = CO$.

Tab. 2. $\{^1\text{H}\}$ - $\{^31\text{P}\}$ -NMR-Daten (24 MHz, -40°C) der Komplexe **2a**–**c**, **6**, **7**, **9a**, **b**, **10b**, **11** in Toluol

Komplex ($L_A = \text{P}(\text{CH}_3)_3$)	δP_A [ppm]	δP_B [ppm]	δP_C [ppm]	$^2J(P_A P_B)$ [Hz]	$^2J(P_A P_C)$ [Hz]	$^2J(P_B P_C)$ [Hz]
$\begin{array}{c} L_A \\ \\ L_B - \text{Fe}^\oplus - \text{CH}_3 \text{ X}^\ominus \\ \\ L_B \\ \\ L_A \end{array}$	+20.8	+14.6	—	≈ 55	—	—
	+20.9	+14.5	—	≈ 55	—	—
	+17.7	+12.6	—	≈ 49	—	—
$\begin{array}{c} L_A \text{ CH}_3 \\ \quad \\ L_B - \text{Fe} \\ \quad \\ L_C \quad L_A \end{array}$	+26.6	+17.6	($\approx P_B$)	32.0	—	—
	(A ₂ B ₂ mit X [⊖] = 0.37) ^{d)} (A ₂ B ₂ mit X [⊖] = 0.36) ^{d)} (A ₂ B ₂ mit X [⊖] = 0.41) ^{d)}					
$\begin{array}{c} L_A \text{ CH}_3 \\ \quad \\ L_B - \text{Fe} \\ \quad \\ L_C \quad L_A \end{array}$	+29.6, t	($\approx P_C$)	+167.0, t	—	64.0	—
	(A ₂ B ₂ mit X [⊖] = 0.02)					
$\begin{array}{c} L_A \text{ CH}_3 \\ \quad \\ L_B - \text{Fe} \\ \quad \\ L_C \quad L_A \end{array}$	+26.6, d	+15.7, t	—	32.0	—	—
	(A ₂ B mit X [⊖] = 0.13)					
$\begin{array}{c} L_A \text{ CH}_3 \\ \quad \\ L_B - \text{Fe} \\ \quad \\ L_C \quad L_A \end{array}$	+27.7, d	—	+172.1, t	—	57.6	—
	(A ₂ B mit X [⊖] = 0.02)					
$\begin{array}{c} L_A \text{ CH}_3 \\ \quad \\ L_B - \text{Fe} \\ \quad \\ L_C \quad L_A \end{array}$	+27.9, dd	+18.9, dt	+166.9, dt	33.6	58.0	45.8
	(A ₂ B mit X [⊖] = 0.02)					
$\begin{array}{c} L_A \text{ CH}_3 \\ \quad \\ L_B - \text{Fe} \\ \quad \\ L_C \quad L_A \end{array}$	+43.4, dd	+31.8, d	+10.2, d	61.0	42.7	<6
	(A ₂ B mit X [⊖] = 0.02)					

^{a)} $L_B = \text{P}(\text{CH}_3)_3$, Zuordnung nicht zwingend. — ^{b)} Nur mäßig aufgelöst, deshalb nur angenäherte Werte. — ^{c)} $X = \frac{^2J(\text{AB})}{\nu_A - \nu_B}$. — ^{d)} 36.43 MHz; **2a**: $X = 0.24$, **2b**: $X = 0.23$, **2c**: $X = 0.25$, **8**: $X = 0.10$. — ^{e)} 36.43 MHz. — ^{f)} Benzol, $+10^\circ\text{C}$.

kennzeichnen die $\nu_{C\equiv O}$ -Valenzschwingungsbanden von **9a** und **11**, wohingegen jene von **10a**³⁾ deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben sind, was auf Grund des Unterschieds der jeweiligen π -Acceptorstärke von $P(CH_3)_3$, $P(OCH_3)_3$ und CO nicht überrascht. Im Vergleich mit $L_3(CO)H_2Fe$ ⁷⁾ ist diese Bande bei **9a** nur geringfügig verschoben.

NMR-Spektren

Während $\{^1H\}$ - ^{31}P -NMR-Spektren von allen isolierten Komplexen erhalten werden konnten, gaben nur die CO-substituierten Komplexe **9a**, **10a** und **11** scharfe 1H -Resonanzlinien. Dagegen zeigten die Alkyleisenhalogenidkomplexe **2a**–**c** und **7** nur Signale, die durch paramagnetische Kontakte verbreitert und verschoben waren.

Nur mäßig aufgelöste $\{^1H\}$ - ^{31}P -NMR-Spektren vom A_2B_2 -Typ waren für die Komplexe $L_4(H)FeX$ ¹⁾ (mit Ausnahme $X = Cl$) typisch. Das gleiche Bild wird auch bei den Methylanalogen **2a**–**c** gefunden, wobei sich hier auch **2a** in diese Reihe einordnet. (Dessen Spektren zeigen aber stets noch zusätzlich die Signale von **6** – s. exp. Teil). Im 1H -NMR-Spektrum wurde für **2a** außer einem PCH_3 -Signal auch eine breite, unaufgelöste $FeCH_3$ -Resonanz gefunden ($\delta = -2.7$ ppm).

Ebenso ein A_2B_2 - $\{^1H\}$ - ^{31}P -NMR-Spektrum weist **6** (wie auch L_4H_2Fe ⁷⁾) auf (Abb. 1). Dieses ist gut aufgelöst und belegt dessen *cis*-Konfiguration. Durch Vergleich mit dem isosteren Kation $[L_4Co(CH_3)_2]$ ^{9,10)} lassen sich die verbreiterten 1H -NMR-Resonanzen versuchsweise deuten. Phosphorentkopplung führt zu zwei Singulettresonanzen (6:1).

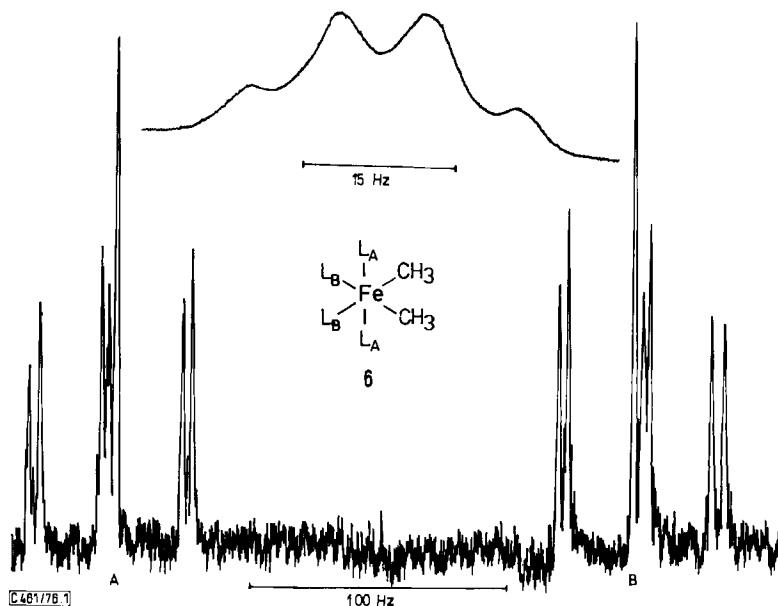


Abb. 1. 1H - $FeCH_3$ -Resonanz (Benzol, +25°C) [oben] und $\{^1H\}$ - ^{31}P -NMR-Spektrum (24 MHz, Toluol, -40°C) [unten] von **6** ($L_A = L_B = P(CH_3)_3$)

Für **9a** und **11** ergibt sich die Konfiguration zwanglos aus den $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ - und ^1H -NMR-Spektren, wobei die Zuordnung der FeCH_3 -Signale durch selektive ^{31}P -Entkopplung gestützt wird: Phosphinphosphor-Entkopplung ergibt bei **11** zwei Dubletts mit unterschiedlicher Kopplungskonstante [bei **9a** (Abb. 2) zwei Singulets (1:1)], Phosphitphosphor-Entkopplung dagegen zwei Triplets (mit nahezu gleichem $^3J(\text{PH})$ -Wert). Wie bei vergleichbaren Methylnickel-⁸⁾ und Methylkobaltkomplexen⁹⁾ ist somit auch hier $^3_{\text{trans}}J(\text{PMCH})$ kleiner als $^3_{\text{cis}}J(\text{PMCH})$ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) (vgl. Abb. 2).

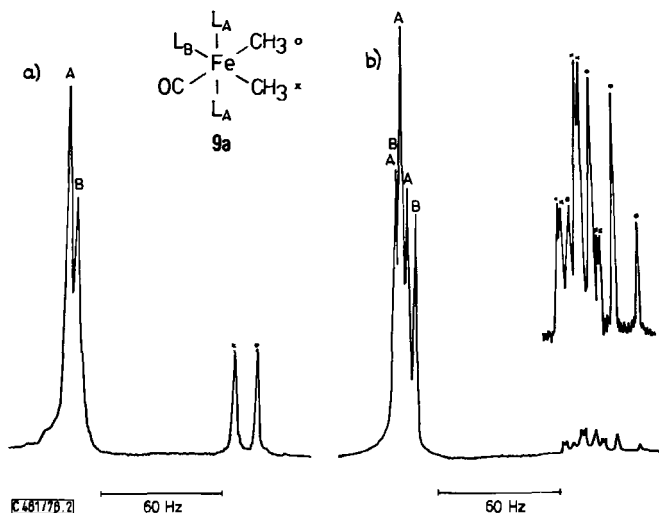


Abb. 2. a) $\{^{31}\text{P}\}\text{-}^1\text{H}$ - und b) ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, $+10^\circ\text{C}$) von **9a** ($L_A = L_B = \text{P}(\text{CH}_3)_3$)

Die Konfiguration von **10b** wird durch das $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ebenso eindeutig festgelegt wie die von **9b**, dessen Spektrum chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten aufweist, die mit den entsprechenden Daten der übrigen Dimethyleisenkomplexe **6**, **10b**, **9a** und **11** paarweise in Beziehung gesetzt werden können und durchweg gute Übereinstimmung aufweisen (Tab. 2). Damit ist das gemeinsame *cis*-oktaedrische Strukturprinzip mit jeweils zwei *trans*-ständigen $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden bestätigt.

Die breiten, nur mäßig aufgelösten ^1H -NMR-Signale von **9b** und **10b** (unsymmetrisches bzw. symmetrisches Multiplett) lassen, zusammen mit den selektiv ^{31}P -entkoppelten Spektren, eine Zuordnung (wie bei **6**) nur versuchsweise zu.

Zusatz von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ zu Lösungen von **9b** läßt zwar teilweise das Spektrum von **10b** erscheinen, doch verhindert das dabei gleichzeitig freiwerdende $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ [s. Gl. (15)] eine vollständige Umwandlung. Aus dem Verhältnis von freiem Phosphit und Phosphin in der Lösung ergibt sich, daß im Gleichgewicht **9b** stark begünstigt ist.

Die Anordnung der Liganden in **7** ergibt sich ebenfalls aus dem $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, eine Konfiguration, wie sie z. B. entsprechend auch bei **1** in Lösung⁷⁾ und

evtl. auch bei **2a–c** im Festzustand vorliegt. Komplexe mit einer $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \text{M} \\ \diagdown \text{SCH}_3 \end{matrix}$ -Struktureinheit sind im übrigen mit einigen Beispielen schon gut belegt¹³⁾.

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbauer danke ich für die Gewährung von Institutsmitteln ebenso wie für sein reges Interesse an dieser Arbeit. Herrn Univ.-Doz. Dr. H.-F. Klein habe ich für wertvolle Anregungen und Diskussionen, den Herren Doz. Dr. F. H. Köhler und Dr. F. R. Kreißl für die Vermessung eines Teils der ³¹P-NMR-Spektren zu danken.

Experimenteller Teil

Arbeitsweise und Geräte sind an anderer Stelle beschrieben⁷⁾. Die Zersetzungspunkte wurden unter N₂ im geschlossenen Rohr im Kupferblock bestimmt. Sie geben jedoch nur einen groben Anhaltspunkt über die relative Stabilität der Komplexe, da sie u. a. wesentlich von Kristallinität und Aufheizgeschwindigkeit abhängen.

Die Methylhalogenidkomplexe **2a–c** sind, wenn überhaupt, nur sehr schwer völlig frei von Verunreinigungen zu erhalten. Mit **2a** kristallisiert noch etwas nach Gl. (2) gebildetes **6** mit aus

Tab. 3. IR-Daten von **2a**, **6**, **7**, **9a**, **11** im Bereich 2000–1800 und 1350–250 cm⁻¹ (Nujol)

2a	6	9a	11 *)	7	Zuordnung
		1890 sst	1904 sst		vC≡O
1298 st	1298 st	1301 st	1301 st	1298 st	} δ _s PCH ₃
1286 st	1280 st	1284 Sch	1284 st	1281 st	
1272 m		1280 st		1275 st	
1184 m	1187 m	1185 m			} δ _s FeCH ₃
	1160 m	1160 m			
939 sst(br)	964 Sch 940 sst(br) 925 Sch	960 Sch 935 sst(br) 921 Sch	949 sst 938 Sch	972 st 940 sst(br)	} ρ ₁ PCH ₃
853 st	853 st	851 st	856 st	860 m 851 st 752 m	
					} ρ ₂ PCH ₃
710 st				713 st	
692 st	691 st	686 st		706 Sch	} vPC ₃
	665 Sch		670 st	672 Sch	
655 st	653 st	650 st		662 st	
		593 m 571 m	596 st 573 m		} δFeCO, vFeC(CO)
452 Sch	440 Sch		456 Sch	483 m	
	393 Sch		391 st	401 st	} vFeC(CH ₃)?
360 st(br)	372 st(br)			389 st	
	340 Sch			374 Sch	
322 m	310 m			330 Sch	vFeP?

*) P(OCH₃)₃-Banden (z. T. andere verdeckend): 1180 st(br), 1159 Sch, 1062 sst, 1045 sst, 1027 sst, 767 Sch, 752 Sch, 740 Sch, 722 sst, 559 st, 540 st, 412 st.

^{13a)} R. B. King und M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **4**, 486 (1965). — ^{13b)} E. R. de Gil und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3751 (1969). — ^{13c)} G. Yoshida, Y. Matsumura und R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **92**, C 52 (1975).

Pentan aus, mit **2c** in Pentan lösliches L_2FeI_2 bzw. L_4FeI_2 ¹⁾. Dies wirkt sich auch bei den Analysenwerten aus, die nicht voll befriedigen. Die IR-Daten der Komplexe **2a**, **6**, **7**, **9a** und **11** sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Chloromethyltetrakis(trimethylphosphin)eisen (2a): Zu einer Lösung von 2.0 g $[(CH_3)_3P]_2FeCl_2$ (**5a**)¹⁾ (7.17 mmol) in 30 ml Ether, dem 2 ml $P(CH_3)_3$ zugesetzt sind, tropft man bei $-50^\circ C$ unter Rühren langsam 6 ml einer 1.18 N $LiCH_3$ -Lösung in 20 ml Ether, läßt auf $-20^\circ C$ erwärmen, rührt noch 30 min und kondensiert die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit ca. 50 ml Pentan/1 ml $P(CH_3)_3$ aufgenommen, wobei Erwärmen über $+10^\circ C$ zu vermeiden ist, die Lösung filtriert und durch Kühlen zur Kristallisation gebracht: dunkelrote Kristalle, die mit Pentan/ $P(CH_3)_3$ bei $-70^\circ C$ 3mal gewaschen und bei dieser Temp. i. Vak. getrocknet werden. Die Ausbeuten schwanken je nach Aufarbeitungsdauer und -temp. zwischen 0 (s. u.) und 1.4 g (0–47%), Schmp. $59-62^\circ C$ (Zers.).

$C_{13}H_{39}ClFeP_4$ (410.7) Ber. C 38.02 H 9.57 Fe 13.60 Gef. C 37.33 H 9.25 Fe 13.71

Bei längerer Aufarbeitungsdauer und -temp. oder beim Trocknen von **2a** bei höherer Temp. wird nur **6** neben **5a**¹⁾ erhalten.

Bromomethyltetrakis(trimethylphosphin)eisen (2b)

a) Wie vorstehend werden aus 2.2 g $[(CH_3)_3P]_2FeBr_2$ (**5b**)¹⁾ (5.98 mmol) in 30 ml Ether mit 1.8 ml $P(CH_3)_3$ und 5 ml 1.18 N $LiCH_3$ -Lösung in 20 ml Ether 1.77 g dunkelrote Kristalle (65%) erhalten (Isolierung und Aufarbeitung wie bei **2a**).

b) 1.5 g $[(CH_3)_3P]_4Fe$ (**1**)⁷⁾ (4.17 mmol) werden in 30 ml Pentan gelöst. Bei $-10^\circ C$ werden 4.2 ml einer etherischen 1 N CH_3Br -Lösung zugegeben. Man rührt 1 h bei $+20^\circ C$. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren der Lösung wird durch Kühlen kristallisiert, Ausb. 1.0 g (53%).

Verwendet man die doppelte Menge CH_3Br -Lösung, wird **5b**¹⁾ mit 83% Ausb. erhalten. Im Kondensat der Mutterlauge lassen sich $P(CH_3)_3$ und C_2H_6 nachweisen (GC).

c) 2.0 g **6** (5.13 mmol) in 30 ml THF werden mit 500 mg NH_4Br (5.13 mmol) oder mit 800 mg $[(CH_3)_3PH]Br$ (5.13 mmol) bei $+10^\circ C$ 3 bzw. 1 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird wie oben aufgearbeitet: Ausb. 890 mg (38%) bzw. 1.1 g (47%), Schmp. $68-71^\circ C$ (Zers.). – IR: 1183 cm^{-1} $\delta_s FeCH_3$.

$C_{13}H_{39}BrFeP_4$ (455.1) Ber. C 34.31 H 8.64 Gef. C 33.99 H 8.45

Wie bei **2a** werden bei längerer Aufarbeitungszeit und/oder höheren Temperaturen **6** und **5b**¹⁾ gebildet.

Iodomethyltetrakis(trimethylphosphin)eisen (2c)

a) Zur Lösung von 1.5 g $[(CH_3)_3P]_4Fe$ (**1**)⁷⁾ (4.17 mmol) in 80 ml Pentan pipettiert man bei $-10^\circ C$ 0.26 ml CH_3I . läßt auf $+20^\circ C$ erwärmen, filtriert und kristallisiert durch langsames Abkühlen: rotviolette Kristalle, Ausb. 1.3 g (62%).

Verwendet man die doppelte Menge CH_3I , wird **5c**¹⁾ nach Trocknen mit 86% Ausbeute erhalten. b) 2.0 g **6** (5.13 mmol) in 40 ml THF werden mit 744 mg NH_4I (5.13 mmol) oder mit 1.05 g $[(CH_3)_3PH]I$ (5.13 mmol) bei $+10^\circ C$ 2 h bzw. 30 min gerührt. Nach Ersetzen des THF durch Ether wird wie bei a) aufgearbeitet: Ausb. 1.7 g (67%) bzw. 2.0 g (77%), Zers. $>77^\circ C$. – IR: 1189 cm^{-1} $\delta_s FeCH_3$.

$C_{13}H_{39}FeIP_4$ (502.1) Ber. C 31.10 H 7.83 Gef. C 30.75 H 7.69

Wie oben bei **2b**, allerdings unter drastischeren Bedingungen, kann daneben **5c**¹⁾ isoliert werden. **6** ist unter diesen Bedingungen nicht mehr nachzuweisen.

Ebenfalls **5c** wird (mit 91% Ausb.) bei Verwendung der doppelten Menge des HI-Salzes erhalten.

Chloro(methylthiomethyl-C,S)tris(trimethylphosphin)eisen (7)

a) Zu 1.13 g $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4\text{Fe}$ (**1**)⁷⁾ (3.14 mmol) in 60 ml Pentan werden bei 15°C langsam 0.17 ml $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$ in 20 ml Pentan getropft. Danach wird noch 3 h gerührt und dann filtriert. Nach Kühlen scheiden sich dunkelviolette Kristalle ab, die bei tiefer Temp. getrocknet werden: Ausb. 430 mg (36%).

Die rote Mutterlauge ergibt nach Abkondensieren des Lösungsmittels bei tiefer Temp. einen roten Feststoff (**8**), der bei Raumtemperatur zu einem roten Öl zerfließt und thermisch wenig beständig ist und deshalb nicht rein zu erhalten war. Er wird auch bei längeren Aufarbeitungszeiten neben **5a**¹⁾ bevorzugt gebildet.

b) Auf 2.0 g $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{FeCl}_2$ (**5a**)¹⁾ (7.1 mmol) und 488 mg $\text{LiCH}_2\text{SCH}_3$ ¹¹⁾ werden 50 ml Ether zusammen mit 1.2 ml $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ bei -80°C aufkondensiert. Man läßt unter Rühren langsam auf -10°C erwärmen, filtriert, läßt durch Kühlen kristallisieren und trocknet die Kristalle i. Vak. bei -40°C, Ausb. 790 mg (29%), Schmp. 70–73°C (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{32}\text{ClFeP}_3\text{S}$ (380.7) Ber. C 34.71 H 8.47 Fe 14.67 Gef. C 34.33 H 8.24 Fe 15.50

Dimethyltetrakis(trimethylphosphin)eisen (6)

a) **6** entsteht als Disproportionierungsprodukt einer Methylgruppenübertragung neben **5a** bzw. **5b**¹⁾ bei der Darstellung von **2a** bzw. **2b**, abhängig von Aufarbeitungsdauer und -temperatur, in wechselnden Ausbeuten (s. o.). Die Ausb. läßt sich optimieren (bis 77%), wenn solche Ansätze bei +10°C 2 h gerührt, dann der Ether durch Pentan/1 ml $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ersetzt und wie unter Methode b) aufgearbeitet wird.

b) Setzt man bei der Darstellung von **2a** bzw. **2b**, Methode a), die jeweils doppelte Menge LiCH_3 -Lösung ein, so erhält man bei gleicher Aufarbeitung orangebraune Kristalle mit 67% Ausb., die durch weiteres Aufarbeiten der Mutterlauge durch Einengen und erneutes Kristallisieren auf 82% gesteigert werden kann. Zers. >60°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{FeP}_4$ (390.2) Ber. C 43.09 H 10.85 Fe 14.31 Gef. C 43.11 H 10.77 Fe 14.24

Reaktion von 6 mit Wasser und Methanol: Die Lösung von **6** in THF wird mit einem großen Überschuß Wasser oder Methanol versetzt. Man rührt mehrere h bei Raumtemp., wobei neben metallischem Eisen (Zersetzung von **6**) **5d** bzw. **5e** als Niederschlag anfallen, der IR-spektroskopisch⁷⁾ charakterisiert wird. 1:1-Ansätze führen zu unvollständigen Umsetzungen.

Reaktion von 6 mit $\text{P}(\text{CD}_3)_3$ nach Gleichung (16): Auf 2.0 g **6** (5.13 mmol) wird Ether, der mit 1.74 g $\text{P}(\text{CD}_3)_3$ ⁷⁾ (20.5 mmol) versetzt ist, aufkondensiert. Nach 2 h bei Raumtemp. werden die flüchtigen Bestandteile abkondensiert und der orangegelbe Rückstand IR-spektroskopisch untersucht. Man findet neben den Banden von **6** solche mit entsprechender Intensität, die sehr ähnlich denen von $[\text{P}(\text{CD}_3)_3]_4\text{Fe}$ ⁷⁾ sind und dem komplex gebundenen $\text{P}(\text{CD}_3)_3$ entsprechen.

Carbonyldimethyltris(trimethylphosphin)eisen (9a): 1.0 g **6** (2.56 mmol) in 30 ml Pentan wird bei +10°C unter Rühren 5 min einer CO-Atmosphäre ausgesetzt. Dann wird das CO durch N_2 ersetzt und die Lösung filtriert. Beim langsamen Abkühlen wachsen gelbe luftempfindliche Nadeln, die i. Vak. getrocknet werden, Ausb. 710 mg (81%), Zers. >75°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{FeOP}_3$ (342.2) Ber. C 42.12 H 9.72 Gef. C 42.04 H 9.60

Dimethyltris(trimethylphosphin)(trimethylphosphit)eisen (9b): 450 mg **6** (1.15 mmol) in 30 ml Pentan werden mit 0.4 ml $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ bei -78°C versetzt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch 30 min und filtriert dann. Nach Einengen auf ca. 10 ml wird durch Kühlen kristallisiert. Man erhält große orange Kristalle, die beim Trocknen i. Vak. zu einem gelben, etwas klebrigen und luftempfindlichen Feststoff zerfallen, Ausb. 340 mg (78%). Die Mutterlauge enthält ebenfalls noch reines **9b**, Zers. >45°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{FeO}_3\text{P}_4$ (438.2) Ber. C 38.37 H 9.66 Gef. C 38.08 H 9.75

*Dicarbonyldimethylbis(trimethylphosphin)eisen (10a)*³⁾: Die Lösung von 330 mg **6** (0.85 mmol) in 30 ml Pentan wird bei Raumtemp. 3 h einer CO-Atmosphäre ausgesetzt. Es wird wie bei **9a** aufgearbeitet, wobei nahezu farblose, nur mäßig luftempfindliche Kristalle erhalten werden, Ausb. 152 mg (63%), die anhand der $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Banden³⁾ (IR) identifiziert werden.

Dimethylbis(trimethylphosphin)bis(trimethylphosphit)eisen (10b): Setzt man bei der Darstellung von **9b** die doppelte Menge $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ein und arbeitet nach einer Reaktionszeit von 3 h wie beschrieben auf, so kristallisieren hellgelblichbraune, luftempfindliche Nadeln, Ausb. 73%.

Weniger sauber, aber quantitativ, erhält man **10b** durch einfaches Abziehen der Reaktionslösung i. Vak.

$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{FeO}_3\text{P}_4$ (486.2) Ber. C 34.58 H 8.71 Gef. C 34.33 H 8.70

Carbonyldimethylbis(trimethylphosphin)(trimethylphosphit)eisen (11): 600 mg **9a** (1.75 mmol) in 30 ml Pentan werden bei Raumtemp. mit 0.3 ml $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ versetzt. Nach 10 h wird filtriert und auf ca. 10 ml eingengt. Durch Kühlen wachsen hellgelbe Kristalle, die i. Vak. getrocknet werden, Ausb. 575 mg (84%), Zers. $>92^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{FeO}_4\text{P}_3$ (390.2) Ber. C 36.94 H 8.53 Gef. C 36.71 H 8.48

[461/76]