

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

## Ambivalentes Verhalten von Tetrakis(trimethylphosphin)eisen: Zum Verlauf der Reaktion mit CH<sub>3</sub>I

Hans Heinz Karsch

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

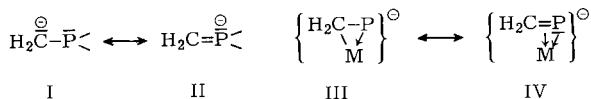
Eingegangen am 27. September 1977

Functional Derivatives of Trimethylphosphine, VII<sup>1)</sup>

Ambivalent Behaviour of Tetrakis(trimethylphosphine)iron: Reaction with CH<sub>3</sub>I

Treatment of the title complex **1a**  $\rightleftharpoons$  **1b** with CH<sub>3</sub>I in pentane at ambient temperature yields L<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)FeI (L = P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). The reaction is shown to proceed *via* oxidative addition to the iron(0) isomer **1a**. In ether at lower temperature, a reaction with the iron(II) isomer **1b** predominates, which leaves its hydridoiron function unchanged. So, a hydridoiron iodide complex is formed, probably by attack on the Fe–C bond.

Der Verlauf der Reaktion des Dimethylphosphinomethanid-Ions (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> mit CH<sub>3</sub>I<sup>1)</sup> kann am besten durch seine Formulierung als Resonanzhybrid mit effektiver Beteiligung von II verstanden werden:



Den Formeln I und II stehen im Komplexsystem die Formeln III und IV<sup>2)</sup> gegenüber, die eine weitergehende Ladungsdelokalisierung und damit Stabilisierung ermöglichen. Da [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>Fe (**1**), das im Lösungsgleichgewicht seiner beiden isomeren Formen **1a** und **1b** vorliegt<sup>3)</sup>, spektroskopisch keine gravierenden Unterschiede der komplexen FeCH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheit<sup>3)</sup> zum <sup>⊖</sup>CH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ion<sup>1)</sup> erkennen läßt und auch die Reaktion mit HX analog verläuft<sup>1, 4)</sup>, war auch bei der Reaktion mit CH<sub>3</sub>I (das mit LiCH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über eine P-Quartärisierung reagiert<sup>1)</sup>) ein vergleichbares Verhalten denkbar.

Wir hatten gefunden, daß **1** mit CH<sub>3</sub>I zu [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)FeI (**2a**) reagiert und nahmen deshalb eine oxidative Addition an **1a** als Reaktionsweg (Weg A) an<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: H. H. Karsch und H. Schmidbauer, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 762 (1977).

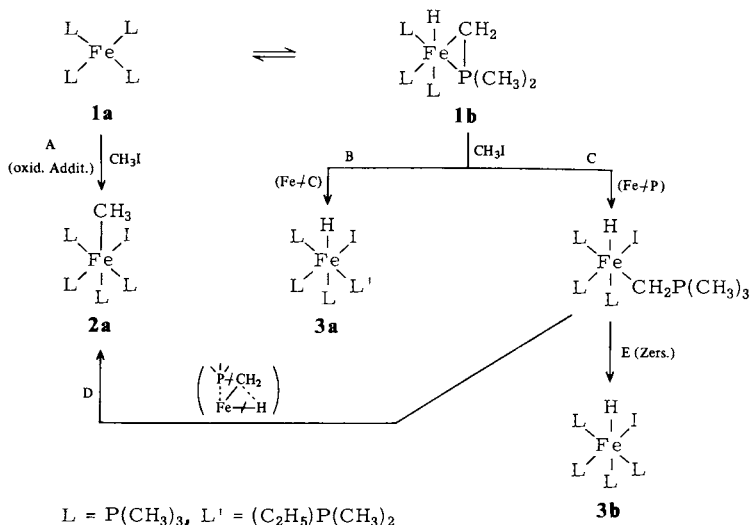
<sup>2)</sup> Neben diesen Grenzformeln I–IV sind eine Reihe weiterer Formulierungen denkbar, die in diesem Zusammenhang aber keine entscheidende Rolle spielen.

<sup>3)</sup> H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbauer, Chem. Ber. **110**, 2200 (1977).

<sup>4)</sup> H. H. Karsch, Chem. Ber. **110**, 2222 (1977).

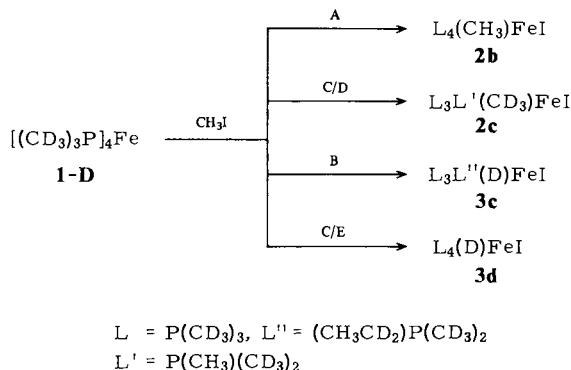
<sup>5)</sup> H. H. Karsch, Chem. Ber. **110**, 2699 (1977).

Schema 1



Es war nun zu prüfen, ob die erhaltene Methyleisenfunktion nicht stattdessen wie bei der Reaktion mit  $LiCH_2P(CH_3)_2$  über eine P-Quartärisierung, also auf Weg C/D gebildet wird. Eine zu C ähnliche Reaktion an einer  $Ni-CH_2-NR_2$ -Einheit wurde kürzlich beschrieben<sup>6)</sup>. Gleichgewichte zwischen einer Carben-Phosphin/Phosphor-Ylid-Stufe sind ebenso bekannt<sup>7)</sup> wie eine (zumindest formale) Carben-Einschiebung in eine Metall-Wasserstofffunktion unter Ausbildung einer  $MCH_3$ -Einheit<sup>8)</sup>, so daß auch Weg D denkbar wäre. Eine Entscheidung sollte die Umsetzung nach Schema 2 bringen, die bei Weg A eine  $FeCH_3$ -Gruppierung, bei Weg C/D eine  $FeCD_3$ -Gruppierung entstehen lassen sollte (möglicher Nachweis: IR).

Schema 2



<sup>6)</sup> D. J. Sepelack, C. G. Pierpont, E. K. Barefield, J. T. Budz und C. A. Poffenberger, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6178 (1976).

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> F. R. Kreißl und W. Held, Chem. Ber. **110**, 799 (1977); zit. Literatur. — <sup>7b)</sup> F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, ebenda **106**, 1262 (1973).

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> M. F. Lappert und J. S. Poland, Adv. Organomet. Chem. **9**, 397 (1970); zit. Literatur. —

<sup>8b)</sup> W. Herrmann und H. Biersack, Chem. Ber. **110**, 986 (1977); und dort zit. Literatur.

In Pentan bei Raumtemperatur wurde als Reaktionsprodukt nur  $[(CD_3)_3P]_4(CH_3)FeI$  (**2b**) erhalten und damit Weg A bestätigt. Zusätzlich wurde gefunden, daß diese Reaktion in Ether bei tiefer Temperatur den Deuteriokomplex **3c** bzw. **3d** liefert, womit ein weiteres Beispiel (neben den Reaktionen mit Methanol<sup>3)</sup> und  $CO_2$ <sup>9)</sup>) des ambivalenten Verhaltens von **1** gegenüber dem gleichen Substrat in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel gegeben ist.

Eine Entscheidung, ob der Deuteriokomplex **3c** oder **3d** vorliegt, d. h. ob unter diesen Bedingungen eine *P*-Quartärisierung (Weg C/E) doch möglich ist, konnte definitiv nicht getroffen werden. Allerdings ließ sich kein  $[(CD_3)_2(CH_3)(CD_2CH_3)P]I$  nachweisen, wie es in Analogie zur Reaktion von  $LiCH_2P(CH_3)_2$  mit  $CH_3I$ <sup>1)</sup> bei Weg C/E entstehen sollte (und auch kein Phosphor-Ylid, etwa  $(CD_3)_2(CH_3)P=CD_2$ ), so daß Weg B wahrscheinlich gemacht ist. Dies würde der Reaktion einer „normalen“ Fe–C-Bindung mit  $CH_3I$ <sup>5)</sup> entsprechen und damit die Verringerung der negativen Ladung am Phosphor in III/IV gegenüber I/II widerspiegeln.

## Experimenteller Teil

Geräte und Arbeitsweise sind an anderer Stelle beschrieben<sup>3)</sup>.

*Reaktion von  $[(CD_3)_3P]_4Fe$  (1-D) mit  $CH_3I$  in Pentan:* 320 mg **1-D**<sup>3)</sup> (0.81 mmol) in 70 ml Pentan werden mit 0.05 ml  $CH_3I$  (0.80 mmol) bei Raumtemp. versetzt. Man rührt 4 h, filtriert dann die Lösung und kühlt auf  $-78^\circ C$ . Es wachsen violettrote Kristalle, die durch Einengen der Mutterlauge und erneutes Kühlen auf insgesamt 250 mg (58%) *Methyltetrakis[tris(trideuteriomethyl)phosphin]eiseniodid (2b)* vermehrt werden. Zers.  $> 80^\circ C$ . – IR (Nujol):  $\delta_s FeCH_3$  1189 m,  $\nu FeC$  483  $cm^{-1}$  s, br (versuchsweise Zuordnung) – die übrigen Banden kommen dem komplexgebundenen  $P(CD_3)_3$  zu.

*Reaktion von  $[(CD_3)_3P]_4Fe$  (1-D) mit  $CH_3I$  in Ether:* 254 mg **1-D** (0.64 mmol) in 30 ml Ether werden bei  $-50^\circ C$  mit 0.04 ml  $CH_3I$  (0.64 mmol) versetzt. Es wird 20 h bei  $-30^\circ C$  gerührt, dann auf Raumtemp. erwärmt. Man filtriert die Lösung und erhält durch Kühlen rote Kristalle. Ausb. 170 mg (51% *Deuteriotetrakis[tris(trideuteriomethyl)phosphin]eiseniodid, 3d*, bzw. 49% *Deuterio-[[1,1-dideuterioethyl]bis(trideuteriomethyl)phosphin]tris[trideuteriomethyl]phosphin]eiseniodid, 3c*), Schmp. 128–133 $^\circ C$  (Zers.). – IR (Nujol):  $\nu FeD$ : 1291  $cm^{-1}$ , die übrigen Banden kommen dem komplexgebundenen  $P(CD_3)_3$  zu.

Der graue Frittenrückstand liefert nach Extraktion mit  $CH_2Cl_2$  einen Feststoff, der nach seinem IR-Spektrum hauptsächlich  $[(CD_3)_3(CH_3)P]I$  (vermutlich aus der Reaktion des durch teilweise Zersetzung von **1**<sup>3)</sup> freigesetzten  $P(CD_3)_3$  mit  $CH_3I$ ) enthält. Für das Vorliegen einer  $PCD_2CH_3$ -Gruppierung ergibt sich dagegen kein Hinweis.

Die Identifizierung von **2** und **3** erfolgte analytisch (C, D(H), Fe) und durch Vergleich der chemischen (Reaktion mit HI)<sup>4, 5)</sup> und physikalischen (IR, Zers. bzw. Schmp.)<sup>4, 5)</sup> Eigenschaften mit denen der nicht deuterierten Analogen<sup>4, 5)</sup>.

<sup>9)</sup> H. H. Karsch, Chem. Ber. **110**, 2213 (1977).