

Eisenkomplexe als Modellverbindungen zur homogenen Hydrierung von Kohlenmonoxid

Heinz Berke*, Willi Bankhardt, Gottfried Huttner, Joachim v. Seyerl und Laszlo Zsolnai

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 8. Januar 1981

Der μ -Distickstoffkomplex $\{\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2\}_2\text{N}_2$ (**2**) wird dargestellt und mit H_2 , CH_2O und C_2H_4 zu Dihydrido-, Formaldehyd- und Ethylen-dicarbonylbis(trimethylphosphit)eisen-Komplexen **4**, **5** bzw. **6** umgesetzt. Die Strukturen von **2** und dem Dicarbonyltris(trimethylphosphit)eisen-Komplex **3** wurden röntgenographisch bestimmt.

Iron Complexes as Model Compounds for the Homogeneous Hydrogenation of Carbon Monoxide

The μ -dinitrogen complex $\{\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2\}_2\text{N}_2$ (**2**) is prepared. Its reaction with H_2 , CH_2O , and C_2H_4 leads to dihydrido-, formaldehyde-, and ethylene-dicarbonylbis(trimethylphosphite)iron complexes (**4**, **5**, and **6**, respectively). The structures of **2** and of the dicarbonyltris(trimethylphosphite)iron complex **3** were determined by X-ray analyses.

Distickstoffmoleküle erwiesen sich aufgrund einer oft labilen Bindung zu Übergangsmetallzentren als günstige Austrittsgruppierungen für Ligandtauschprozesse¹⁾. Synthetische Anwendungen gingen sowohl von Komplexen mit endständigen wie auch verbrückenden Stickstoffmolekülen aus.

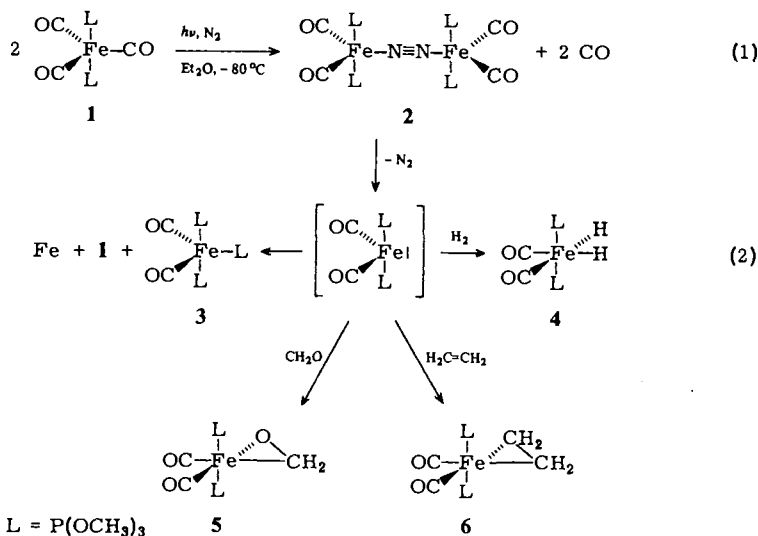
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung von Modellverbindungen eines homogenen Fischer-Tropsch-Cyclus mit einem trimethylphosphit-substituierten Metallcarbonylfragment des Eisens benötigten wir eine leicht zugängliche Zwischenverbindung, die die Bereitstellung einer carbenoiden 16-Elektronenspezies des allgemeinen Typs $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2$ ermöglichte und die z. B. durch den Austritt eines labilen Stickstoffliganden erzeugt werden könnte.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese von μ -Distickstoff-bis[dicarbonylbis(trimethylphosphit)eisen] (**2**), das für unsere synthetische Zielsetzung geeignet schien, gelingt in 19proz. Ausbeute durch Belichten einer etherischen Lösung von *trans*-Tricarbonylbis(trimethylphosphit)eisen(0)²⁾ (**1**) bei -40 bis -80°C unter Durchleiten eines Stickstoffstromes entsprechend Gl. (1). Die gelben Kristalle von **2** sind einige Zeit luftstabil und bei Raumtemperatur gut handhabbar.

Die Konstitution von **2** konnte aufgrund elementaranalytischer und spektroskopischer Daten nicht eindeutig festgelegt werden. Eine Röntgenstrukturbestimmung (s.

unten) führte zu einer vollständigen Charakterisierung. Mit anderen Metalligandfragmenten war der Grundtypus einer linearen $L_nM-N_2-ML_n$ -Verknüpfung bereits realisiert worden²⁻⁶. Der Komplex **2** zersetzt sich bei Raumtemperatur in chlorierten organischen Lösungsmitteln unter N_2 -Entwicklung sehr rasch unter Bildung bislang nicht identifizierter Produkte. Bei Verwendung nichtchlorierter Solventien beobachtet man einen langsamen Zerfall unter Liganddisproportionierung zu **1** und Dicarboxyltris(trimethylphosphit)eisen⁷ (**3**) entsprechend Gl. (2). Die Komplexe **1** und **3** wurden spektroskopisch identifiziert. Von **3** wurde zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



Die Bildung der Liganddisproportionierungskomplexe **1** und **3** bestärkt die Annahme eines unterkoordinierten $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ -Fragmentes.

Diese Aussage wird durch weitere Abfangreaktionen dieser tetrakoordinierten d^8 -Partikel belegt. Die Existenz eines analogen unterkoordinierten Systems, $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$, wurde von *Manning* und *Grant*^{8,9} postuliert. Es kann u. a. durch Belichten von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ erhalten werden und soll mit einer α -metallierten Form im Gleichgewicht stehen.

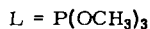
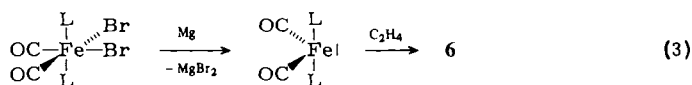
Die Auswahl der Abfangreagentien, die nun mit **2** umgesetzt werden sollten, wurde nach dem Gesichtspunkt getroffen, ob die potentiellen Produkte Modellverbindungen einer homogenen Fischer-Tropsch-Reaktion darstellen würden. Wir haben **2** mit Wasserstoff, Formaldehyd und Ethylen bei Raumtemperatur in Etherlösung zur Reaktion gebracht, wobei in allen drei Fällen entsprechend Gl. (2) Umsetzung festzustellen war.

Dem Komplex Dicarboxyl-*cis*-dihydrido-*trans*-bis(trimethylphosphit)eisen (**4**), entstanden durch Rühren einer Etherlösung von **2** unter H_2 -Atmosphäre, kann aufgrund der Spektren (s. unten) die *trans*-Phosphit-*cis*-dihydrido-Konstitution zugewiesen werden. Strukturanaloga Komplexe, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2$, $\text{L} = \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ⁸, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹⁰, wurden jeweils in geringen Ausbeuten durch oxidative Addition von H_2 an ein $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}$ -

$(OC_6H_5)_3)_2$ -Fragment bzw. durch Reduktion der Diazoniumkomplexe $Fe(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2N_2R^+$ mit $NaBH_4$ erhalten.

In einer homogenen Fischer-Tropsch-Reaktion werden Formaldehydkomplexe als zentrale Zwischenstufen postuliert¹¹⁾. So verläuft der technisch nutzbare Prozeß einer homogenen Hydrierung von CO zu Polyalkoholen mittels Rhodiumkatalysatoren nachweislich über Formaldehydkomplexe bzw. über freien Formaldehyd¹²⁾. Um erstmals einen Formaldehydkomplex mit einem leichten Übergangsmetallzentrum zu erhalten, setzten wir eine etherische Lösung von monomerem Formaldehyd mit **2** um. Tatsächlich entstand entsprechend Gl. (2) Dicarbonyl(formaldehyd)-*trans*-bis(trimethylphosphit)eisen (**5**), isoliert in gelben Kristallen. Versuche, **5** direkt durch Belichten einer etherischen Lösung von **1** in Gegenwart von monomerem Formaldehyd zu gewinnen (-40 bis $-80^\circ C$, Argon), schlugen fehl. Der bislang einzige weitere eindeutig charakterisierte η^2 -Formaldehydkomplex, das von Roper et al.¹³⁾ synthetisierte *trans*- $[P(C_6H_5)_3]_2(CO)_2OsCH_2O$ steht in sehr enger struktureller Verwandtschaft zu unserem System **5**. In beiden Verbindungen liegt eine *trans*-Anordnung der Phosphorliganden vor. Im späteren Kontext wird auf die elektronischen Ursachen für die besondere Stabilität einer so gebauten Spezies eingegangen.

Für eine zu entwickelnde selektive, homogene Hydrierung von CO wäre es bedeutsam, wenn ein katalytischer Ablauf auch auf die Synthese von Ethylen¹⁴⁾ ausgerichtet werden könnte. In diesem Zusammenhang war es bedeutsam, daß auch der Komplex Dicarbonyl(ethylen)bis(trimethylphosphit)eisen (**6**) durch Umsetzung von **2** in Ether unter Ethylenatmosphäre erhalten werden konnte. Die *trans*-Stellung der Phosphitliganden in **6** wird nicht nur durch die spektroskopischen Daten sichergestellt, sondern steht auch im Einklang mit der theoretischen Vorhersage¹⁵⁾, daß in trigonal-bipyramidalen d^8 -Komplexen Donorliganden die axialen Positionen besetzen müssen. **6** kann auch durch Reduktion von *cis*-Dibromodicarbonylbis(trimethylphosphit)eisen(II)¹⁶⁾ mit Magnesium in THF in Gegenwart von Ethylen nach Gl. (3) in guten Ausbeuten dargestellt werden.



Die Abfangreaktion des durch Reduktion erzeugten $Fe(CO)_2[P(OCH_3)_3]_2$ -Fragments gelingt mit Wasserstoff und Formaldehyd nicht. Statt dessen beobachtet man in diesen Fällen die Liganddisproportionierungsprodukte des $Fe(CO)_2[P(OCH_3)_3]_2$ -Restes zu **1** und **3** analog Gl. (2).

Während der Grundkörper zu **6**, $Fe(CO)_4C_2H_4$ ¹⁷⁾, und eine Vielzahl von Komplexen des $Fe(CO)_4$ -Restes mit höheren Olefinen¹⁸⁾ bekannt sind, wurden Verbindungen des allgemeinen Typs $Fe(CO)_2L_2C_2H_4$ bisher nicht beschrieben. Versuche zur Darstellung einer zu **6** sehr ähnlichen Verbindung, einem triphenylphosphit-substituierten Komplex, waren ergebnislos⁸⁾.

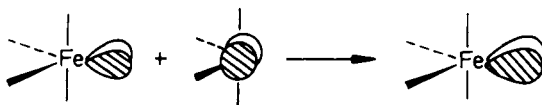
Eine strukturanaloge Dicarbonyl-*trans*-Ligand-Ruthenium-Verbindung ist bekannt¹⁹⁾.

Für die Komplexe **5** und **6** muß ein erheblicher Stabilisierungseffekt durch die *trans*-Ligandsubstitution angenommen werden. So ist auch ein Tetracarbonyl(formaldehyd)-

eisen-Komplex vermutlich aufgrund seiner thermodynamischen Instabilität noch nicht aufgefunden worden. Theoretische Modellvorstellungen, die in früheren Arbeiten²⁰⁾ bereits abgeleitet wurden und durch EHT-Rechnungen²¹⁾ nun ergänzt wurden, sollen zur Erklärung dieses Phänomens herangezogen werden.

Sowohl Formaldehyd als auch Ethylen sind „single faced“ π -Akzeptoren, deren Bindung zu einem tetrakoordinierten C_{2v} - d^8 -Metalligandfragment überwiegend durch die π -Akzeptor/ π -Donor-Wechselwirkung bestimmt wird²⁰⁾.

Eine axiale Substitution mit schwachen π -Akzeptoren, wie z. B. $L = P(OMe)_3$, im $Fe(CO)_4$ -Rest bewirkt eine Freisetzung von p -Charakter, der in der angegebenen Weise der π -Donor-Metallfragmentfunktion zugemischt wird.



Die Superposition beider Charaktere steigert die Hybridisierung und damit die π -Bindungskapazität dieses Orbitals in Richtung auf ein Akzeptorsubstrat.

Spektren

IR-Spektren

Die Differenz der symmetrischen und antisymmetrischen $C\equiv O$ -Valenzschwingungen der Komplexe **2**–**6** liegt zwischen 40 und 70 cm^{-1} (Tab. 1), was bei einer *cis*-Anordnung dieser Liganden zu erwarten ist. Die Intensitätsverhältnisse der $C\equiv O$ -Absorptionsbanden schließen eine alternative *trans*-Anordnung ebenfalls aus⁹⁾. Die Bevorzugung der axialen Stellungen durch die Phosphitliganden wird von theoretischen Analysen¹⁵⁾ bestätigt. Der Schwerpunkt der beiden CO -Schwingungen im 5μ -Bereich streut allerdings erheblich. Da die äquatorialen π -Akzeptorbindungen der beiden CO -Gruppierungen in den trigonal-bipyramidal gebauten Komplexen **5** und **6** mit dem Donororbital der Ligandgruppierung X direkt elektronisch gekoppelt sind¹⁵⁾, kann für topologisch ähnliche Systeme aus den obengenannten Schwerpunktsgrößen auf die Donorkraft des Rests X geschlossen werden. Der Formaldehydligand in **5** erweist sich im Vergleich zu C_2H_4 in **6** durch den Einbau eines elektronegativeren Donorzentrums als schlechterer σ -Donator.

Tab. 1. IR-Spektren der Verbindungen $(CO)_2[P(OCH_3)_3]_2FeX$ (**1**–**6**)

Verbindung	$\nu(C\equiv O)$ [cm^{-1}] (Intensität)	$\nu(X)$ [cm^{-1}]	Phase
1	1924 (st), 1915 (st)	–	in <i>n</i> -Hexan
2 ²⁾	1910 (st), 1870 (st)	–	in Ether
3 ⁷⁾	1939 (s), 1882 (st)	–	in <i>n</i> -Hexan
4	2012 (st), 1972 (st)	1920 (s)	in <i>n</i> -Hexan
5	1980 (m), 1912 (st) 1974 (st), 1900 (sst)	– 1220 (m)	in Toluol in KBr
6	1956 (m), 1890 (st) 1940 (st), 1872 (sst)	1195 (m)	in <i>n</i> -Hexan in KBr

Bei **4** haben wir einen schwachen Peak bei 1920 cm^{-1} als Eisenhydrid-Valenzschwingung zugeordnet. Die C–O- bzw. C–C-Absorption des Formaldehyd- bzw. Ethylenliganden in **5** bzw. **6** erscheinen bei 1220 bzw. 1195 cm^{-1} (vgl. Tab. 1). Die Zuordnung ist eindeutig, da diese beiden Banden die einzigen Abweichungen der IR-Festkörperspektren von **5** bzw. **6** gegenüber **1** von $1800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ darstellen. Außerdem liegen diese Banden im Erwartungsbereich. Für die analoge $\text{Os}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CH}_2\text{O}$ -Verbindung¹³⁾ wurde die $\nu(\text{CH}_2\text{--O})$ -Schwingung bei 1017 cm^{-1} gefunden. Eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen gegenüber **5** ist für diesen Komplex plausibel, weil ein $\text{Os}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ -Fragment über wesentlich größere Rückbindungskapazitäten verfügt. Die relativ hohe Lage der Formaldehydbande in **5** belegt zugleich restliche Anteile von Doppelbindungscharakter der C–O-Verknüpfung. Dieses Indiz bestärkt zusätzlich zur osmometrischen Molmassebestimmung den Vorschlag einer η^2 -Bindungsweise des Formaldehydmoleküls in **5**, wie in Gl. (2) dargestellt. Eine brückenständige Formaldehydmolekel, wie sie bei einer alternativen dimeren Anordnung der Spezies **5** zu diskutieren wäre, würde u. E. eine noch stärker erniedrigte $\text{CH}_2\text{--O}$ -Valenzschwingung fordern.

Für die Ethylenbande in **6** gibt es eine Vielzahl von Verbindungen mit vergleichbaren IR-Banden. Die analoge Schwingung in $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}_2\text{H}_4$ liegt bei 1195 cm^{-1} ¹⁷⁾.

¹H-, ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren

Die Konstitutionen der Verbindungen **2**, **4**, **5** und **6** werden durch die ¹H-NMR-Spektren gestützt. Diese zeigen charakteristische Resonanzen für die CH_3 -Gruppierungen der Phosphitliganden (Tab. 2). Diese sind durch Kopplung höherer Ordnung zu einem Pseudotriplett²²⁾ aufgespalten, wodurch die *trans*-Anordnung der Phosphit-

Tab. 2. NMR-Spektren der Verbindungen **1–6**

Verbindung	¹ H-NMR			³¹ P-NMR (H-breitbandenkoppelt)	
	δ [ppm] rel. TMS (Gruppierung)	$J_{\text{P-H}}$ [Hz] (Multiplizität)	Lösung, Temp.	δ [ppm] rel. H_3PO_4	Lösung, Temp.
1	3.73 (OCH ₃)	6 (t)	CDCl_3 , 35 °C	191.0	Ether, 0 °C
2	3.68 (OCH ₃)	6 (t)	$[\text{D}_6]$ Aceton, –40 °C	191.1	THF, –40 °C
3	3.53 (OCH ₃)	12 (d)	C_6D_6 , 35 °C	188.8	Ether, 0 °C
4	3.56 (OCH ₃) –10.94 (H ₂)	6 (t) 60 (t)	CS_2 , 35 °C	188.6	<i>n</i> -Hexan, –10 °C
5*	3.37 (OCH ₃) 4.75 (CH ₂)	6 (t) 3 (t)	$[\text{D}_8]$ Toluol –20 °C	171.5	Toluol, –40 °C
6	3.44 (OCH ₃) 2.36 (CH ₂)	5 (t) 7 (t)	C_6D_6 35 °C	188.4	Ether, 0 °C

*) ¹³C-NMR (H-breitbandenkoppelt, in Toluol, 2 °C, TMS interner Standard): $\delta = 52$ (s, $J_{\text{P-C}} < 3$ Hz, OCH₃), 73.7 (t, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz, CH₂), 213.6 (t, $J_{\text{P-C}} = 38.6$ Hz, CO).

liganden belegt wird²³). Die Resonanzen der hydridischen Protonen in **4** erscheinen erwartungsgemäß bei sehr hohem Feld, sie sind durch zwei magnetisch äquivalente Phosphoratome in der koordinativen Umgebung zum Triplet aufgespalten. Mit diesen NMR- und den IR-Daten ist allein das in Gl. (2) wiedergegebene Strukturisomere von **4** in Übereinstimmung.

Die Verbindungen **5** und **6** zeigen für die Protonen der organischen Molekülteile CH₂O bzw. C₂H₄ durch Phosphorkopplung verursachte Tripletstrukturen. Die Resonanz des CH₂O-Restes in **5** ist gegenüber dem Ethylenliganden in **6** durch den isoelektronischen Ersatz einer Methylengruppe durch Sauerstoff zu tiefem Feld verschoben. Die Größenordnung dieser Verschiebung entspricht den Erwartungen. Das CH₂-Signal in **5** tritt gegenüber demjenigen der ähnlichen Os(CO)₂[P(C₆H₅)₃]₂CH₂O-Verbindung¹³) um 2.37 ppm tieffeldverschoben auf. Eine Interpretation dieser Beobachtung in bezug auf die strukturellen Eigenschaften von **5** ist nicht möglich, da der Wechsel des Übergangsmetallzentrums keinen klassisch interpretierbaren Faktor darstellt²⁴) und außerdem der Einfluß einer anisotropen Verschiebung der Phenylkerne nicht abgeschätzt werden kann. Die ³¹P-Kernresonanzspektren von **2**, **4**, **5** und **6** zeigen keine allzugroße Streuung der Resonanzen.

Im ¹³C-Spektrum von **5** beobachtet man neben den Signalen für die Methylen- bzw. Methoxy-Gruppen nur ein Triplet für die Carbonylkohlenstoffe. Dies kann durch eine zufällige Isochronie beider Kohlenstoffkerne oder durch dynamische Prozesse hervorgerufen sein. Weitere NMR-Untersuchungen werden benötigt, um eine Klärung dieser Frage zu ermöglichen.

Tab. 3. Massenspektren der Verbindungen **1**, **3**–**6** (Ionenquellentemperatur 230 °C, Ionisierungsenergie 70 eV), L = P(OCH₃)₃

Verbindung	<i>m/e</i>	Fragment	<i>m/e</i>	Fragment	Einlaßtemp.
1	388	[M] ⁺⁺	329	[M – CO, OCH ₃] ⁺	25 °C
	360	[M – CO] ⁺⁺	304	[FeL ₂] ⁺⁺	
	357	[M – OCH ₃] ⁺	211	[FeLP] ⁺	
	332	[M – 2 CO] ⁺⁺			
3	484	[M] ⁺⁺	397	[FeL ₃ – OCH ₃] ⁺	25 °C
	456	[M – CO] ⁺⁺	304	[FeL ₂] ⁺⁺	
	453	[M – OCH ₃] ⁺	211	[FeLP] ⁺	
	428	[M – 2 CO] ⁺⁺			
4	360	[M – 2 H] ⁺⁺	304	[FeL ₂] ⁺⁺	
	332	[M – 2 H, CO] ⁺⁺	211	[FeLP] ⁺	
	329	[M – 2 H, OCH ₃] ⁺			
5	388	[M – 2 H] ⁺⁺	329	[M – 2 H, CO, OCH ₃] ⁺	50 °C
	360	[M – 2 H, CO] ⁺⁺	304	[FeL ₂] ⁺⁺	
	357	[M – 2 H, OCH ₃] ⁺⁺	211	[FeLP] ⁺	
	332	[M – 2 H, 2 CO] ⁺⁺			
6	388	[M] ⁺⁺	329	[M – CO, OCH ₃] ⁺	25 °C
	360	[M – CO] ⁺⁺	304	[FeL ₂] ⁺⁺	
	357	[M – OCH ₃] ⁺	211	[FeLP] ⁺	
	332	[M – 2 CO] ⁺⁺			

Massenspektren

Von den Verbindungen **1**, **3**–**6** konnten Massenspektren erhalten werden (Tab. 3). Sie bestätigen z. T. die Molmassen durch das Auftreten der Molekül-Ionen.

Für die Komplexe **1**, **3** und **6** ist ausgehend vom Molekül-Ion eine Fragmentierung $[M - CO]^+$, $[M - 2CO]^+$ und $[M - OCH_3]^+$ charakteristisch. Bei allen Verbindungen **1**, **3**–**6** treten stets die Spezies $[FeL_2]^{++}$ und $[FeLP]^+$ auf, wobei letzteres Fragment im Bereich über $m/e = 200$ den intensivsten Peak darstellt.

Für den Hydridokomplex **4** und den Formaldehydkomplex **5** beobachtet man keine Molekülpeaks, sondern Fragmentierungsreihen, die von $[M - 2H]^{++}$ ausgehen.

Die Stickstoffverbindung **2** läßt sich nur unter thermischen Zersetzungsbedingungen analysieren. Das erhaltene Massenspektrum entspricht einer Überlagerung der Spektren der Moleküle **1** und **3**.

Röntgenstrukturanalysen von **2** und **3**

Die Zellkonstanten wurden an einem Diffraktometer (Syntex P 3) ermittelt. Am gleichen Gerät erfolgte die Datensammlung. ω -Scan, $\Delta\omega$ 1.2° , $1.2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\Theta \leq 40^\circ$, Mo- K_α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$. **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten entsprechend Tab. 4.

Tab. 4. Zellkonstanten der Verbindungen **2** und **3**

Verbindung	2	3	Verbindung	2	3
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	Z	2	8
a [pm]	1262 (1)	2900 (3)	$V[10^9 \text{ pm}^3]$	1.5684	4.171
b [pm]	1087.6 (6)	926.9 (4)	$\delta[\text{g/cm}^3]$	1.58	1.54
c [pm]	1332 (1)	1616 (2)	$\mu_{\text{Mo-K}\alpha}[\text{cm}^{-1}]$	12.2	10.2
β [°]	120.89 (5)	106.2 (1)	F_{000}	772	2016

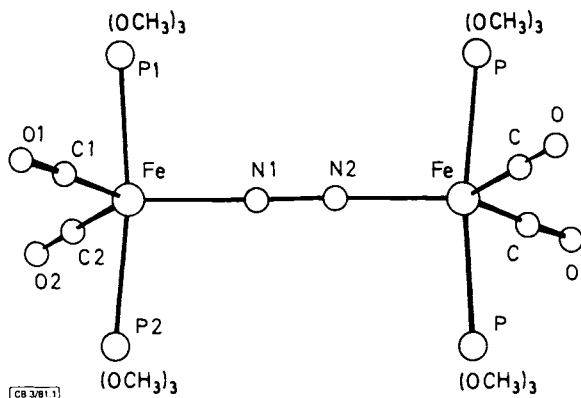


Abb. 1. Strukturmodell von **2**. Die OCH_3 -Gruppierungen sind wegen der Fehlorderungsphänomene nur schematisiert dargestellt

Die Kristallstruktur von **2** wurde aus 1168 Reflexen ($I \geq 8\sigma$) (bei -40°C gemessen) bestimmt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mit direkten Methoden (SHELXTL), mit deren Hilfe das Schweratomgerüst ermittelt werden konnte. Differenz-Fourier-Methoden und weitere Verfeinerungszyklen führten zu den Atomlagen und Temperaturfaktoren in Tab. 5.

Tab. 5. Lageparameter und Temperaturfaktoren [10^4 pm^2] der Verbindung **2**. Die Atombezeichnungen richten sich nach der Festlegung in Abb. 1. Die anisotropen Temperaturfaktoren B_{ij} beziehen sich auf: $T = \exp(-1/4[h^2a^{*2}B_{11} + \dots + 2hka^*b^*B_{12} + \dots])$. In Klammern angegebene Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Fe	0.2079(1)	0.04227(9)	0.03939(9)		C3	0.010(1)	0.356(1)	-0.214(1)	4.9(2)
P1	0.1641(2)	0.2278(2)	-0.0271(2)		C4	0.107(1)	0.328(1)	0.120(1)	5.6(3)
P2	0.2788(2)	-0.1371(2)	0.1105(2)		C5	0.383(1)	0.305(1)	0.0187(9)	4.6(2)
O1	0.2717(8)	-0.0106(8)	-0.1370(6)		C6	0.260(1)	-0.374(1)	0.068(1)	5.1(3)
O2	0.3914(7)	0.1334(6)	0.2709(5)		C7	0.505(1)	-0.098(1)	0.159(1)	4.7(2)
O3	0.05982(0)	0.23729(0)	-0.15558(0)	3.2(0)	C8	0.260(1)	-0.142(1)	0.299(1)	6.2(3)
O4	0.174(1)	0.336(1)	0.049(1)	4.1(3)	N	0.0474(7)	0.0084(6)	0.0068(6)	
O5	0.265(1)	0.290(1)	-0.0622(9)	3.6(2)	OX1	0.02365(0)	0.24116(0)	-0.13219(0)	3.0(0)
O6	0.22219(0)	-0.24725(0)	0.02796(0)	3.0(0)	OX2	0.257(1)	0.331(1)	0.018(1)	2.0(3)
O7	0.4190(9)	-0.1530(9)	0.1995(8)	3.2(2)	OX3	0.067(1)	0.307(1)	0.013(1)	2.6(3)
O8	0.234(1)	-0.194(1)	0.203(1)	3.6(2)	OX4	0.1749(0)	-0.25245(0)	0.03529(0)	3.0(0)
C1	0.2426(8)	0.0103(8)	-0.070(1)		OX5	0.336(2)	-0.171(2)	0.238(1)	2.9(3)
C2	0.320(1)	0.1019(7)	0.182(1)		OX6	0.409(1)	-0.172(1)	0.102(1)	3.2(3)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe	1.61(6)	1.23(5)	1.79(5)	-0.14(4)	0.55(4)	-0.07(4)
P1	3.6(1)	1.43(9)	2.4(1)	-0.18(9)	0.4(1)	0.25(8)
P2	2.3(1)	1.5(1)	2.8(1)	0.02(8)	0.37(9)	0.28(8)
O1	5.3(5)	5.8(5)	3.5(3)	-0.5(4)	2.6(3)	-1.0(3)
O2	3.5(3)	4.5(4)	2.1(3)	-1.6(3)	-0.4(3)	-1.5(3)
C1	2.5(4)	3.0(4)	2.9(5)	-0.8(3)	1.1(4)	-0.1(4)
C2	3.0(5)	1.5(4)	3.8(6)	0.2(4)	2.0(5)	0.5(4)
N	2.8(4)	0.9(3)	2.8(3)	-0.2(3)	1.0(3)	-0.1(2)

Für die Phosphorsauerstoffatome ergab sich eine teilweise Lagefehlordnung. Die nach anisotroper Verfeinerung letztlich erhaltenen R -Werte betragen $R_1 = 6.4\%$ und $R_2 = 7.8\%$.

In Tab. 6. sind die Bindungsabstände und -winkel von **2** zusammengefaßt.

Die Strukturermittlung von **2** bestätigt, daß die beiden Eisenzentren annähernd trigonal-bipyramidal von Liganden umgeben sind. Die π -Akzeptoren CO und N_2 besetzen die äquatorialen, die Phosphitmoleküle als schwache σ -Donatoren die axialen Positionen (vgl. Abb. 1).

Auf die gefundene Verknüpfungweise beider Eisenzentren mit einer linearen N_2 -Brücke konnte mit Hilfe von spektroskopischen Daten nicht geschlossen werden. Die ecliptische Anordnung beider Eisencarbonylphosphitfragmente mit einem kristallographisch bedingten Symmetriezentrum in der Mitte der NN-Bindung war aufgrund weiterer Strukturuntersuchungen von $\mu\text{-N}_2$ -Komplexen⁶⁾ und einer früheren theoretischen Analyse²⁵⁾ an einem elektronisch analogen Titansystem völlig unerwartet und wird im späteren Zusammenhang noch genauer betrachtet.

Die Bindungsabstände der metallgebundenen Atome in den Eisencarbonylphosphitfragmenten (vgl. Tab. 6) erweisen sich völlig vergleichbar zu den Daten aus weiteren d⁸-Eisensystemen^{9b,26)} und dem Komplex **3**. Die Röntgenstrukturuntersuchung von **2** ist

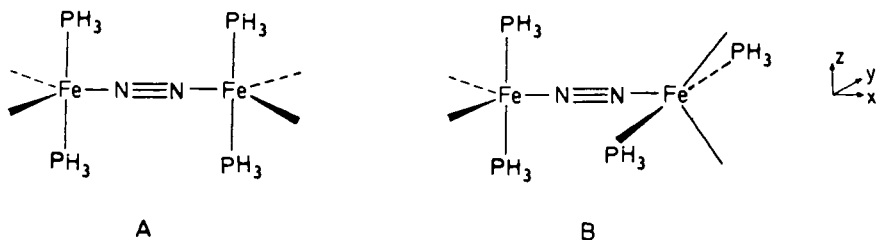
Tab. 6. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von **2**. In Klammern angegebene Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle

Fe-P1	215.8(2)	O5-C5	130(2)	P1-Fe-P2	171.5(1)	Fe-P1-O4	122.6(5)
Fe-P2	215.3(2)	O6-C6	146(1)	P1-Fe-C1	88.1(4)	Fe-P1-O5	113.6(4)
N1-N2	113(1)	O7-C7	155(2)	P2-Fe-C1	87.8(4)	Fe-P2-P6	117.2(1)
Fe-C1	176(1)	O8-O8	128(2)	P1-Fe-C2	89.6(4)	Fe-P2-O7	119.3(4)
Fe-C2	181(1)	P1-OX1	160.4(3)	P2-Fe-C2	86.5(4)	Fe-P2-O8	115.3(5)
Fe-N1	187.6(9)	P1-OX2	151(2)	P1-Fe-N1	94.0(3)	P1-O3-O3	122.5(5)
C1-O1	115(1)	P1-OX3	179(2)	P2-Fe-N1	94.5(2)	P1-O4-C4	119(1)
C2-O2	112(1)	P2-OX4	172(2)	C1-Fe-C2	123.4(5)	P1-O5-C5	121(1)
P1-O3	153.6(2)	P2-OX5	151(2)	C1-Fe-N1	117.9(4)	P2-O6-C6	122.0(5)
O1-O4	151(1)	P2-OX6	175(2)	C2-Fe-N1	118.7(4)	P2-O7-C7	144.8(8)
O1-O5	174(1)	OX1-C3	161(1)	Fe-N1-N2	175.8(7)	P2-O8-C8	124(1)
P2-O6	153(1)	OX2-C4	160(2)	Fe-P1-O3	114.4(1)		
P2-O7	155(1)	OX3-C5	127(2)				
P2-O8	171(1)	OX4-C6	162(1)				
O3-C3	148(1)	OX5-C8	158(3)				
O4-C4	156(1)	OX6-C7	132(2)				

die erste eines Eisendistickstoffkomplexes. Deshalb gibt es für den in **2** gefundenen Fe-N-Abstand von 187.6 pm keine direkten Vergleichsdaten. Dieser Abstand fügt sich jedoch in die Reihe gemittelter Werte von μ -Distickstoffkomplexen mit vergleichbaren leichten Übergangsmetallzentren (187.5 pm⁵) bzw. 178 pm^{6a}) ein. Es scheint außerdem plausibel, daß die Fe-N-Bindungslänge von **2** zwischen den Abständen liegt, die ein Diazoniumrest²⁷) und Acetonitrilliganden²⁸) – alle mit sp-Hybriden an den metallgebundenen Stickstoffatomen und jeweils isoelektronisch zu N₂ – zu einem Eisenzentrum einnehmen.

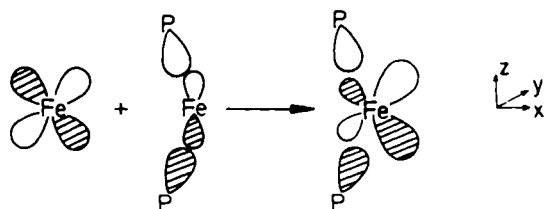
Die Sauerstofflagen in den Phosphiteinheiten sind statistisch fehlgeordnet, folglich stellten die gefundenen P-O- und O-C-Bindungslängen keine verlässlichen Größen dar. Die N-N-Bindungslänge von **2** mit 113 pm fällt in den Bereich der bislang ermittelten Werte^{4b,5,6}) für μ -N₂-Brücken in Übergangsmetallkomplexen. Unter den Bindungswinkeln von **2** weicht nur der Phosphor-Eisen-Phosphor-Winkel von 171.5° signifikant von den idealen Größen einer trigonal-bipyramidalen Anordnung um das Eisen ab. Für den Winkel der CO-Gruppen wurde ebenfalls eine kleine Aufweitung auf 123.4° gefunden. Diese beiden Abweichungen entsprechen einer Verzerrung der lokalen Koordinationsgeometrie in Richtung auf eine quadratische Pyramide.

Zur Erklärung der elektronischen Ursachen der Verengung des P-Fe-P-Winkels und dem bereits erwähnten unerwarteten Ergebnis, daß die Fe(CO)₂[P(OCH₃)₃]₂-Einheiten auf Deckung stehen, wurden theoretische Argumente, die aus EHT-Rechnungen²¹) abgeleitet werden, herangezogen. Die theoretische Analyse eines Modellkomplexes [Fe(CO)₂(PH₃)₂]₂N₂ (die Wasserstoffelektronegativität wurde auf das Niveau eines Sauerstoff-p-Orbitals gebracht, Eisen-, Phosphor-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatomparameter vgl. Lit.²⁰) zeigt, daß von den beiden Konformationen **A** und **B** das Isomere **B** um ca. 2 kcal/mol stabiler sein sollte. Die Berechnungen von **A** und **B** gingen von gemittelten Bindungslängen der Röntgenstruktur von **2** im [Fe(CO)₂P]₂N₂-Gerüst aus. Die P-Fe-P-Bindungswinkel von **A** und **B** wurden optimiert und ergaben für **A** ein Minimum bei 173° mit einer Neigungsrichtung entsprechend der Verbindung **2** und für **B** ein Minimum bei 180°.



Von *Hoffmann et al.*²⁵⁾ wurde abgeleitet, daß organometallische „single faced“ π -Donatorfragmente, wie der Titanocen-Rest, eine Konformation analog zum Isomeren **B** bevorzugen sollten mit den dort diskutierten elektronischen Ursachen. Ein $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2$ -Rest ist zwar kein reines „single faced“ π -Donatorfragment, er sollte dennoch ein analoges elektronisches Verhalten wie der Titanocenrest zeigen, weil die beiden π -Bindungsebenen mit sehr ungleicher Bindungskapazität²⁰⁾ ausgestattet sind. Die Rechnung spiegelt diesen Sachverhalt wider und gibt einem Konformerem **B** den Vorzug. Alle Röntgenstrukturermittelungen von $\mu\text{-N}_2$ -Komplexen mit Metallfragmenten mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften wie das $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2$ - oder Cp_2TiL -System zeigen eine Konformation im Kristall wie Isomeres **B**^{6a,b)}, wenn nicht besondere elektronische Effekte, wie in der Struktur eines Ti^{III} -Komplexes beobachtet, überwiegen^{6c)}. Bei annähernder Gleichheit der π -Bindungsebenen werden Konformationen entsprechend **A** beobachtet^{4b,5)}.

Das Auffinden des Komplexes **2** in einer Anordnung analog dem als ungünstiger berechneten Isomeren **A** kann u. E. nur damit erklärt werden, daß der Energieunterschied von Konformerem **B** gegenüber **A** im Kristall von **2** durch Gitterpackungskräfte überkompensiert wird. Die erwähnte Abwinkelung der Phosphitgruppierungen vom Stickstoffliganden weg konnte auch größenordnungsmäßig am Modellsystem **A** rechnerisch nachvollzogen werden. Die elektronischen Folgen hieraus lassen sich sehr leicht analysieren. Bei der Abwinkelung werden $\text{Fe}-\text{P}-\sigma$ -Bindungsanteile des Eisens freigesetzt. Eisen- p_z -Charakter kann somit dem d_{xz} -Orbital zugemischt werden, so daß eine Hybridisierung in Richtung auf den π -Akzeptor N_2 zustandekommt. Zugleich findet eine energetische Anhebung dieses Orbitals statt, da die Donorhybridlappen der PH_3 -Liganden antibindend dem d_{xz} -Charakter zugemischt werden.



Beide eben diskutierten Effekte stärken die π_{xz} -Rückbindung zum N_2 -Molekül und gleichen sie in ihrer Bindungsfähigkeit der π_{xy} -Ebene an. Im übrigen geht diese $\text{P}1-\text{Fe}-\text{P}2$ -Winkeldeformation zu Lasten der π_{xz} -Rückbindung zu den CO -Liganden, wie aus der obigen Darstellung des elektronischen Vorganges ersichtlich ist. Der

N_2 -Ligand verhält sich im Vergleich zu einem CO-Molekül als ein besserer π -Akzeptor. In *trans*- $[P(C_6H_5)_3]_2Mn(CO)_2NO^{29}$ findet man die Phosphanliganden ebenfalls vom besseren π -Akzeptor weggeneigt.

Auch die Struktur des Komplexes **3** wurde röntgenographisch bestimmt. Er kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Zellkonstanten entsprechend Tab. 4.

Die Lösung des Strukturproblems erfolgte nach der Patterson-Methode mit 1849 Reflexen, die bei $-35^\circ C$ erhalten worden waren. Differenz-Fourier-Synthesen und Verfeinerungsrechnungen (volle Matrix) ergaben die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in Tab. 7. Die nach anisotroper Verfeinerung erhaltenen R -Werte betragen $R_1 = 6.2\%$ und $R_2 = 7.7\%$.

Tab. 7. Lageparameter und Temperaturfaktoren [10^4 pm^2] der Verbindung **3**. Die Atombezeichnungen richten sich nach der Festlegung in Abb. 2. Die anisotropen Temperaturfaktoren beziehen sich auf: $T = \exp(-1/4[h^2a^2B_{11} + \dots + 2hka^2b^2B_{12} + \dots])$. In Klammern angegebene Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Fe	0.37074(5)	0.25617(4)	0.31329(8)		C13	0.4105(4)	0.304(1)	0.1144(7)	3.2(2)
C1	0.3137(4)	0.227(1)	0.3263(6)	2.1(2)	C21	0.4453(2)	0.5190(7)	0.3974(4)	
O1	0.2757(3)	0.2045(9)	0.3350(5)		C21	0.4889(4)	0.460(1)	0.3842(7)	3.1(2)
C2	0.4115(4)	0.134(1)	0.290(6)	2.1(2)	O22	0.3987(2)	0.5566(7)	0.2432(4)	
O2	0.4380(3)	0.0488(8)	0.2766(5)		C22	0.4143(4)	0.706(1)	0.2458(7)	3.4(2)
P1	0.3353(9)	0.2701(3)	0.1786(2)		O23	0.3657(2)	0.5921(7)	0.3709(4)	
P2	0.39457(9)	0.4770(3)	0.3301(2)		C23	0.3147(4)	0.615(1)	0.3278(7)	3.4(3)
P3	0.39909(9)	0.2038(3)	0.4474(2)		O31	0.4553(2)	0.1775(8)	0.4775(4)	
O11	0.2948(2)	0.1457(6)	0.1402(4)		C31	0.4809(4)	0.133(1)	0.5675(7)	3.8(3)
C11	0.3096(4)	-0.007(1)	0.144(7)	3.2(2)	O32	0.3770(3)	0.0642(7)	0.4807(4)	
O12	0.2982(2)	0.4039(7)	0.1524(4)		C32	0.3711(4)	-0.070(1)	0.4325(7)	2.9(2)
C12	0.2653(4)	0.418(1)	0.0681(7)	2.6(2)	O33	0.3938(2)	0.3120(7)	0.5211(4)	
O13	0.3609(2)	0.2646(8)	0.1053(4)		C33	0.3460(4)	0.357(1)	0.5247(7)	3.2(2)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe	1.46(6)	1.24(6)	1.00(6)	0.03(5)	-0.25(5)	-0.00(5)
O1	2.8(4)	5.2(5)	2.6(3)	-0.3(3)	0.1(3)	0.7(3)
O2	4.0(4)	3.3(4)	3.5(4)	1.5(3)	0.9(3)	-0.3(3)
P1	1.7(1)	1.4(1)	1.2(1)	-0.2(1)	-0.01(9)	-0.14(9)
P2	1.4(1)	1.5(1)	1.2(1)	0.07(9)	-0.23(9)	-0.18(9)
P3	2.0(1)	1.6(1)	1.2(1)	0.3(1)	-0.3(1)	-0.05(9)
O11	1.8(3)	1.8(3)	1.9(3)	-0.4(3)	-0.3(3)	-0.3(3)
O12	2.5(3)	2.1(3)	1.2(3)	0.5(3)	-0.8(3)	-0.5(2)
O13	1.8(3)	4.1(4)	2.0(3)	-0.6(3)	0.5(3)	-0.3(3)
O21	1.5(3)	2.2(3)	1.9(3)	-0.1(3)	-0.4(2)	-0.5(3)
O22	3.1(3)	1.6(3)	1.5(3)	-0.7(3)	0.2(3)	-0.0(2)
O23	1.7(3)	2.3(3)	1.9(3)	0.4(3)	0.0(3)	-0.7(2)
O31	2.5(3)	3.6(4)	1.4(3)	0.9(3)	-0.5(3)	0.4(3)
O32	3.6(4)	2.0(3)	1.7(3)	0.2(3)	0.5(3)	0.2(3)
O33	3.1(4)	3.0(3)	1.2(3)	0.6(3)	-0.2(3)	-0.5(3)

Nach den gefundenen Bindungsabständen und -winkeln (vgl. Tab. 8) sind die Liganden in **3** annähernd trigonal-bipyramidal um das Eisenzentrum angeordnet (vgl. Abb. 2)

Erwartungsgemäß besetzten die Donatoren $P(OCH_3)_3$ vorzugsweise axiale Positionen¹⁵⁾; der dritte Phosphitligand wird zwangsläufig in eine äquatoriale Position gedrängt. Die Metallphosphorabstände sind durchaus mit den bislang gefundenen

Tab. 8. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von 3. In Klammern angegebene Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle

Fe-P1	214.6(3)	P3-O31	158.5(7)	P1-Fe-P2	97.1(1)	Fe-P2-O22	115.0(3)
Fe-P2	215.3(3)	P3-O32	160.2(7)	P1-Fe-P3	168.3(1)	Fe-P2-O23	119.8(3)
Fe-P3	214.7(3)	P3-O33	159.7(7)	P2-Fe-P3	93.9(1)	Fe-P3-O31	114.6(3)
Fe-C1	175 (1)	O11-C11	147 (1)	C1-Fe-C2	130.0(5)	Fe-P3-O32	116.4(3)
Fe-C2	175 (1)	O12-C12	146 (1)	C1-Fe-P2	114.4(4)	Fe-P3-O33	121.4(3)
C1-O1	117 (1)	O13-C13	145 (1)	C2-Fe-P2	115.6(4)	P1-O11-C11	120.4(6)
C2-O2	116 (1)	O21-C21	145 (1)	C1-Fe-P1	84.6(4)	P1-O12-C12	123.2(6)
P1-O11	160.9(7)	O22-C22	146 (1)	C1-Fe-P3	87.3(4)	P1-O13-C13	126.9(6)
P1-O12	159.0(7)	O23-C23	146 (1)	C2-Fe-P1	90.1(4)	P2-O21-C21	118.6(6)
P1-O13	160.1(7)	O31-C31	150 (1)	C2-Fe-P3	88.6(4)	P2-O22-C22	120.5(6)
P2-O21	161.4(7)	O32-C32	146 (1)	Fe-P1-P11	116.6(3)	P2-O23-C23	118.3(6)
P2-O22	161.9(7)	O33-C33	147 (1)	Fe-P1-P12	114.9(3)	P3-O31-C31	122.0(6)
P2-O23	160.7(7)			Fe-P1-P13	122.4(3)	P3-O32-C32	120.6(6)
				Fe-P2-P21	120.9(3)	P3-O33-C33	119.7(6)

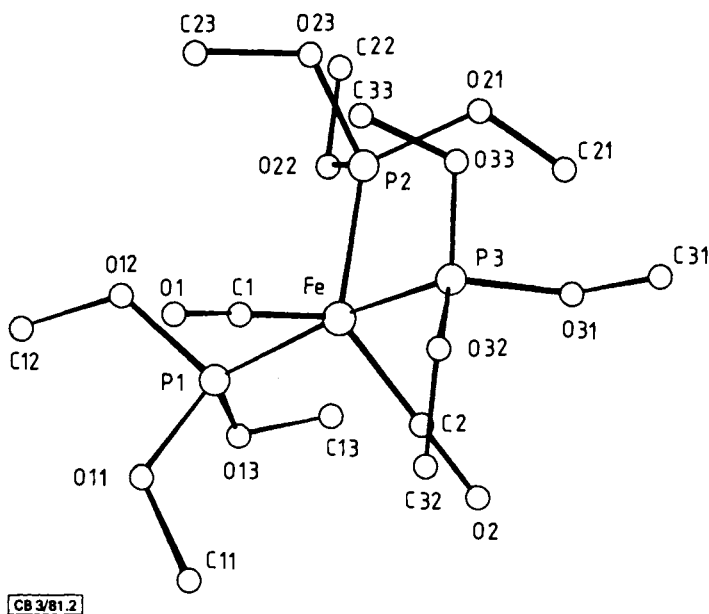


Abb. 2. Strukturmodell des Komplexes 3

Werten^{9,26)} vergleichbar. Das äquatorial gebundene Phosphitmolekül zeigt im Vergleich zu den axialen Liganden einen schwach aufgeweiteten Abstand zum Metall. Dies kann als Ausdruck für die ungünstigeren Bindungsmöglichkeiten von Donorelektronenpaaren in der äquatorialen Ebene gewertet werden. Zugleich deutet das geringe Ausmaß der Aufweitung eine verstärkte π -Rückbindung^{15,20)} in der äquatorialen Ebene an. In Phosphanderivaten, die über keinerlei π -Akzeptoreigenschaften verfügen, wurde ein größerer Unterschied zwischen axialen und äquatorialen Bindungsabständen³⁰⁾ festgestellt. Der kompensierende Anteil einer verstärkten π -Rückbindung in der äqua-

torialen Position wird auch dadurch belegt, daß die Mittelwerte der äquatorialen P–O-Bindungen durch größeren Elektronentransfer um ca. 1 pm geringfügig länger scheinen als die der axialen Positionen.

Die Bindungswinkel des Komplexes **3** (vgl. Tab. 8) zeigen ein signifikantes Abweichen von einer trigonal-bipyramidalen Anordnung um das Eisen. Der P1–Fe–P3-Winkel beträgt nur 168,3°, der C1–Fe–C2-Winkel ist auf 130° aufgeweitet. Diese Deformationen entsprechen einer Verzerrung in Richtung auf eine quadratische Pyramide. Es überrascht deshalb nicht, daß nach den ³¹P-NMR-spektroskopischen Befunden die Verbindung **3** zumindest bis 0°C fluktuierendes Verhalten zeigt.

EHT-Rechnungen ergeben allerdings keine Triebkraft für eine solche Verzerrung des P1–Fe–P3-Winkels. Wir nehmen deshalb an, daß sterische Abstoßungen der Phosphetenheiten in den axialen und äquatorialen Positionen diese Deformation erzwingen. Die Aufweitung des Carbonyl-C1–Fe–C2-Winkels hat elektronische Ursachen. Ein schlechtes π -Akzeptor-Molekül, wie Trimethylphosphit, in der äquatorialen Ebene einer trigonalen Bipyramide bewirkt nur eine mäßige Stabilisierung der hoch liegenden π_{xy} -Donorfunktion des tetrakoordinierten Metallfragments^{15,20}. Diese π_{xy} -Funktion ist durch antibindende σ -Beteiligung der CO-Gruppen energetisch angehoben. Eine Bewegung der CO-Liganden in Richtung auf die Knotenebene des π_{xy} -Orbitals vermindert diese Abstoßung und trägt zur energetischen Stabilisierung von **3** bei.

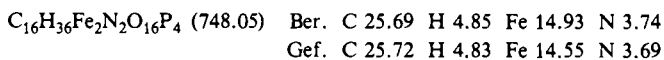
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen Fe(CO)₃[P(OCH₃)₃]₂ (**1**)² und Fe(CO)₂[P(OCH₃)₃]₂Br₂¹⁶ wurden nach der Literatur erhalten. – Monomerer Formaldehyd in Etherlösung wurde wie folgt dargestellt (vgl. Lit.³¹): Nach Thermolyse von Paraformaldehyd i. Vak. wurde CH₂O in eine Falle mit flüchtigem Stickstoff kondensiert. Nochmaliges Umkondensieren i. Vak. von –80°C nach der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und Aufkondensieren von Ether bei –80°C ergab die gewünschte Lösung, die jeweils sofort weiterverwendet wurde.

¹H-NMR-Spektren: Jeol, Typ JNM-MH-100, 100 MHz. – ³¹P-NMR-Spektren: Bruker, Typ WP 80, akkumuliert. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker, Typ HX 90, akkumuliert. – Massenspektren: Varian, MAT 112; Ionenquellentemp. 230°C, Ionisierungsenergie 70 eV.

1. μ -Distickstoff-bis[dicarbonylbis(trimethylphosphit)eisen] (**2**): Die Lösung von 3,88 g (10 mmol) **1** in Ether wird in einem Photoreaktor unter Durchblasen eines Stickstoffstromes mit einer Quecksilberhochdrucklampe, Phillips HPK 125, 4 h bei –40 bis –80°C bestrahlt. Während des Aufwärmens auf ca. 0°C wird der Stickstoffstrom erhöht. Danach beläßt man die Reaktionslösung über Nacht bei –40°C. Die ausgefallenen hellgelben Kristalle vom Schmp. 93–94°C (Zers.) werden abgesaugt und unter N₂ aufbewahrt. Ausb. 700 mg (19%).



2. *Thermische Reaktion von 2 zu Tricarbonylbis(trimethylphosphit)eisen (1) und Dicarbonyl-tris(trimethylphosphit)eisen (3)*: Eine etherische Lösung von **2** wird 24 h gerührt. Danach wird filtriert und der Ether abgezogen. Ein ³¹P- und IR-Spektrum in Toluol bei Raumtemperatur zeigt

die Anwesenheit von **1** und **3** an. Kristallisation aus Petrolether bei -40°C erbringt farblose Kristalle von **3**, welches zusätzlich $^1\text{H-NMR-}$, $\text{IR-}^{8)}$ und massenspektroskopisch nachgewiesen wurde.

3. *Dicarbonyldihydridobis(trimethylphosphit)eisen (4)*: 374 mg (0.50 mmol) **2** werden bei -80°C in Etherlösung unter 1 atm Wasserstoff gebracht. Anschließend wird bei Raumtemp. 12 h gerührt. Der Ether wird abgezogen und durch Petrolether ersetzt. Kristallisation bei -40°C ergibt farblose Nadeln, Schmp. 29°C , Ausb. 163 mg (45%).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{FeO}_8\text{P}_2$ (362.0) Ber. C 26.54 H 5.57 P 17.11 Gef. C 26.42 H 5.40 P 17.38

4. *Dicarbonyl(formaldehyd)bis(trimethylphosphit)eisen (5)*: Eine -80°C kalte Lösung von 374 mg (0.50 mmol) **2** in Ether wird mit überschüssigem monomerem Formaldehyd, ebenfalls in Ether gelöst und auf -80°C gekühlt, versetzt. Man läßt 6–8 h bei Raumtemp. rühren und zieht dann den Ether i. Vak. ab. Chromatographie an einer Kieselgelsäule bei -25°C erbringt zunächst durch Elution mit Petrolether/Ether (1:1) die Verbindung **1** und **3**, deren Auftreten IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Mit Ether folgt dann eine hellgelbe Zone von **5**, das nach Abziehen des Lösungsmittels und Abkühlen in Petrolether auf -40°C kristallisiert erhalten wird, Schmp. $77-78^{\circ}\text{C}$, Ausb. 148 mg (38%).

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{FeO}_9\text{P}_2$ (390.0) Ber. C 27.71 H 5.17 Fe 14.32

Gef. C 27.69 H 5.07 Fe 14.60 Molmasse 379 (osmometr. in Benzol)

5. *Dicarbonyl(ethylen)bis(trimethylphosphit)eisen (6)*

a) *Darstellung aus 2*: 374 mg (0.50 mmol) **2** werden in Etherlösung unter 1 atm Ethylen 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und durch Petrolether ersetzt. Diese Lösung beläßt man bei -40°C zur Kristallisation. Die nadelförmigen Kristalle, Schmp. $53-54^{\circ}\text{C}$, werden abgesaugt und getrocknet. Ausb. 163 mg (42%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{FeO}_8\text{P}_2$ (388.1) Ber. C 30.95 H 5.71 P 15.96 Gef. C 30.60 H 5.60 P 15.94

b) *Aus $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_2)_3]_2\text{Br}_2$* : 2.6 g (5.0 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_2)_3]_2\text{Br}_2$ werden bei -10°C zu 304 mg (12.5 mmol) Magnesium in THF gegeben. Man läßt 12 h unter Ethylenatmosphäre rühren. Dann wird über Kieselgur abfiltriert und das THF abgezogen. Nach mehrmaligem Extrahieren des Rückstandes mit Petrolether und Einengen des Lösungsmittels wird bei -40°C zur Kristallisation belassen. Man erhält farblose Nadeln von **6** vom Schmp. $53-54^{\circ}\text{C}$, Ausb. 930 mg (48%), spektroskopisch identisch mit dem Komplex nach 5a).

-
- 1) J. Chatt, J. R. Dilworth und R. L. Richards, Chem. Rev. **78**, 589 (1978).
 2) C. D. Pribula, T. L. Brown und E. Münck, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4149 (1974).
 3) W. E. Silverthorn, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 1310; D. Sellmann und E. Klein-schmidt, Angew. Chem. **87**, 595 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 571 (1975); J. M. Bellerby, M. J. Mays und P. L. Sears, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1232.
 4) ^{4a)} M. L. H. Green und W. E. Silverthorn, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 301; **1974**, 2164. – ^{4b)} R. A. Forster und K. Prout, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 3778 (1974).
 5) M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Zeiner, R. S. Skell und W. A. Herrmann, Angew. Chem. **88**, 761 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 694 (1976).
 6) ^{6a)} P. W. Jolly, K. Jones, C. Krüger und Y. H. Tsay, J. Organomet. Chem. **33**, 109 (1971). – ^{6b)} R. D. Sanner, D. M. Duggan, T. C. McKennie, R. E. Marsh und J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8359 (1976); R. D. Sanner, J. M. Manriquez, R. E. Marsh und J. E. Bercaw, ebenda **98**, 8351 (1976). – ^{6c)} J. D. Zeinstra, J. H. Teuben und F. Jelinek, J. Organomet. Chem. **170**, 39 (1979).
 7) A. Reckziegel und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **3**, 341 (1965).
 8) A. R. Manning und S. M. Grant, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1789.
 9) P. Conway, S. M. Grant und A. R. Manning, J. Organomet. Chem. **186**, C61 (1980); P. Conway und A. R. Manning, ebenda **186**, C64 (1980).
 10) S. Cenini, F. Porta und M. Pizzotti, Inorg. Chim. Acta. **20**, 119 (1976).

- 11) E. L. Muetterties und J. Stein, Chem. Rev. **79**, 479 (1979); R. Eisenberg und D. E. Hendriksen, Adv. Catal. **28**, 79 (1979); C. Masters, Adv. Organomet. Chem. **17**, 61 (1979).
- 12) D. R. Fahey, 2nd International Symposium on Homogeneous Catalysis, 1980, Düsseldorf, FRG. Abstracts of Papers.
- 13) K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Mardsen und W. R. Roper, J. Am. Chem. Soc. **101**, 503 (1979).
- 14) C. Masters, C. van der Woude und J. A. van Doorn, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1633 (1979).
- 15) A. R. Rossi und R. Hoffmann, Inorg. Chem. **14**, 365 (1975).
- 16) E. T. Libbey und G. M. Bancroft, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 87.
- 17) D. C. Andrews und G. Davidson, J. Organomet. Chem. **35**, 161 (1972), und dortige Zitate.
- 18) R. B. King, Monoolefin Iron Complexes in The Organic Chemistry of Iron, Bd. I., S. 397, Herausg. E. A. Körner v. Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischer, Academic Press, London, New York 1978.
- 19) B. E. Cavit, K. R. Grundy und W. R. Roper, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 60.
- 20) T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault und D. L. Thorn. J. Am. Chem. Soc. **101**, 3801 (1979).
- 21) Fragment Molecular Orbital Approach, R. Hoffmann, H. Fujimoto, J. R. Swenson und C.-C. Wan, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7644 (1973); J. Fujimoto und R. Hoffmann, J. Phys. Chem. **78**, 1167 (1974).
- 22) D. G. Hendricker, R. E. McCarley, R. W. King und J. G. Verkade, Inorg. Chem. **5**, 639 (1969); R. J. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2274 (1964).
- 23) M. Lenzi und R. Poilblanc, C. R. Acad. Sci., Ser. C **263**, 674 (1966).
- 24) J. Evans und J. R. Norton, Inorg. Chem. **13**, 3042 (1974).
- 25) A. E. Shilov und R. Hoffmann, Koordinats. Khim. **3**, 1260 (1977).
- 26) D. A. Allison, J. Clardy und J. G. Verkade, Inorg. Chem. **11**, 2804 (1972); B. L. Barnett und R. E. Davis, Am. Cryst. Assoc., Winter Meeting, 1970, New Orleans, Abstracts, S. 45.
- 27) B. L. Haymore und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **14**, 1369 (1975).
- 28) V. L. Goedken, Y. Park, S.-M. Peng und J. Mollin Norris, J. Am. Chem. Soc. **96**, 284 (1974).
- 29) J. H. Enemark und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **6**, 1575 (1967).
- 30) F. A. Cotton, K. I. Hardcastle und G. A. Rusholme, J. Coord. Chem. **2**, 217 (1973).
- 31) Formaldehyde, J. F. Walker und R. E. Krieger, Publ. Comp. Huntington, New York 1975.

[3/81]