

Substituierte einkernige Carbonyleisendihydride

Heinz Berke*, Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai

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

Eingegangen am 5. März 1981

Substitution von $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ mit Liganden $\text{L} = \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ im Molverhältnis 1:1 führt zu *fac*-Monosubstitutionsverbindungen $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$. Im Verhältnis 1:2 können *trans*-Disubstitutionskomplexe $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2$, $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CC}_2\text{H}_5$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, erhalten werden. Von $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt.

Substituted Mononucleus Carbonyliron Hydrides

Substitution of $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ by ligands like $\text{L} = \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, and $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ in 1:1 ratio leads to *fac* monosubstituted compounds $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$. A 1:2 ratio results in the isolation of disubstituted complexes $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2$; $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CC}_2\text{H}_5$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. The structure of $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ was elucidated by X-ray analysis.

Seit *Hieber et al.*¹⁾ in den frühen dreißiger Jahren Tetracarbonyleisendihydrid (**1**) entdeckten, wurde vielfach versucht, daraus einfache Substitutionsverbindungen durch Umsetzung mit σ -Donatoren zu erhalten.

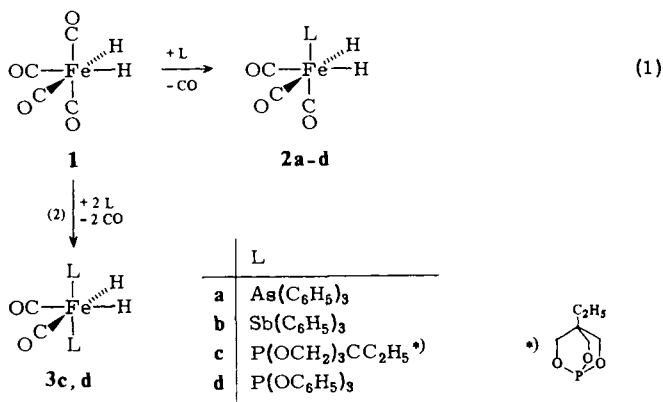
Substituierte Dihydridkomplexe von Ruthenium²⁾ oder Osmium³⁾ sind in größerer Zahl bekannt. Analoge Systeme mit Eisen als Zentralmetall scheinen bislang nur über mehrstufige indirekte Synthesen zugänglich⁴⁾. *Farmery* und *Kilner*⁵⁾ haben sich mit der Umsetzung von Tetracarbonyleisendihydrid mit Donatorverbindungen der fünften Hauptgruppe befaßt, gelangten aber nicht über einfache CO-Austauschprozesse zu Verbindungen des Typs $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ oder $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2$, wie sie mit Ruthenium- oder Osmiumzentren beobachtet wurden. Mit Triphenylphosphan z. B. reagiert $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (**1**) unter formaler H_2 -Eliminierung und Carbonylsubstitution zu $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$.

Aus den bisherigen Beobachtungen kann u. E. geschlossen werden, daß relativ starke Donatoren das Reaktionsgeschehen in Reaktionskanäle lenken, die bezüglich der angestrebten Synthese von substituierten Carbonyleisenhydriden unproduktiv sind. Es lag deshalb nahe, nach Substitutionsverbindungen mit schwächeren σ -Donatoren aus Umsetzungen mit **1** zu suchen.

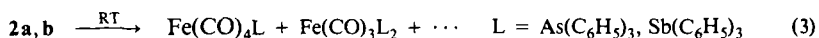
Für einen Komplex dieser Verbindungsklasse, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_2)_3]_2$ ^{4a,b)}, haben wir bereits verschiedene Synthesewege beschrieben. Dieser Komplex erwies sich als sehr stabil. Deshalb haben wir **1** mit weiteren schwächeren σ -Donatoren wie $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CC}_2\text{H}_5$ und $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ umgesetzt.

Ergebnisse

Die Umsetzung von **1** mit $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und Triphenylphosphit führt mit sehr unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 0°C in Petroletherlösung nach Gleichung (1) zu den *fac*-Tricarbonyldihydro(Ligand)eisen-Komplexen **2a, b** und **d**.



Für die Bildung von **2c** gibt es wegen zu geringer Ausbeute nur ^1H -NMR-spektroskopische Hinweise. Die übrigen Komplexe wurden elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert. Von dem Dihydrid **2a** wurde außerdem eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Hydride **2a, b** und **d** sind farblose, bei Raumtemperatur stabile Feststoffe, die in Petrolether nur mäßig gut, in polareren, nichthalogenierten Solventien sehr gut gelöst werden. **2a** und **2b**, letzteres nur in geringem Umfang, zersetzen sich bei Raumtemperatur in diesen Lösungsmitteln nach Gleichung (3) zu einem Gemisch von Verbindungen, aus dem die jeweiligen Komponenten $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ abgetrennt werden konnten.



Die Reaktionsfolge nach Gleichung (1) und (3) entspricht in der Gesamtbilanz den bereits erwähnten Beobachtungen von *Farmery* und *Kilner*⁵⁾ für $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Die literaturbeschriebenen substituierten Carbonyleisenkomplexe⁶⁾ aus Gl. (3) wurden elementaranalytisch, durch Zersetzungspunkt und IR-spektroskopisch identifiziert. Der Triphenylphosphit-substituierte Komplex **2d** ist zwar relativ sauerstoffempfindlich, aber unter Schutzgas bei den Temperaturen noch stabil, bei denen sich **2a** und **b** zersetzen.

Setzt man **1** mit dem bicyclischen Phosphit $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CC}_2\text{H}_5$ oder mit Triphenylphosphit in Petrolether im Molverhältnis 1:2 bei 0°C um, so erhält man sehr stabile Disubstitutionsverbindungen (**3c, d**).

Diesen Komplexen des Typs **3** kommt nach spektroskopischen Befunden die *trans*-Phosphit-Ligandanordnung zu. Es sind sehr stabile farblose Feststoffe, die in Petrolether nur schlecht, in allen nichthalogenierten organischen Lösungsmitteln gut und un-

zersetzt löslich sind. Ein zu **3c, d** analoger Komplex, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$, konnte von uns auf verschiedenen Wegen, u. a. auch durch eine CO-Substitutionsreaktion, dargestellt werden^{4a, b)}. Der Triphenylphosphit-substituierte Komplex **3d** wurde von Manning et al.^{4c)} durch Photolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ und Reaktion mit Wasserstoff im Einschlußrohr in Ausbeuten unter 1% erhalten. Das einzige weitere Beispiel, für das aufgrund eines IR-Spektrums ein disubstituiertes Eisendihydridsystem $\text{L}_2\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ postuliert wurde, ist *trans*- $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, welches durch Reduktion eines Diazoniumkomplexes mit NaBH_4 gebildet wird^{4d)}.

Die Geschwindigkeit der Erstsitution von **1** hängt außerordentlich stark von der Art des substituierenden Liganden ab. Während Triphenylarsan etwa 3 Tage benötigt, um mit etwa 0.06 mol **1** nach Gl. (1) vollständig zu reagieren, ist die Substitution mit $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nach 14 Tagen noch nicht ganz vollständig. Die Phosphitliganden setzen sich dagegen bei 0°C mit etwa der gleichen Menge **1** innerhalb weniger Minuten um; für den Liganden $\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CC}_2\text{H}_5$ ist die Geschwindigkeit der Zweitsubstitution sogar vergleichbar mit der der Erstsitution. Diese qualitativen Feststellungen lassen nicht zu, die übliche Vorstellung für solche Ligandenauschprozesse mit einem geschwindigkeitsbestimmenden Metall-CO-Bindungsdissoziationschritt auf die hier betrachteten Systeme zu übertragen.

Spektren

Die IR-Spektren zeigen im Bereich $2100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ charakteristische $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden für die Komplexe **2a, b, d** und **3c, d** (Tab. 1).

Tab. 1. Charakteristische IR-Schwingungen der Verbindungen **2** und **3** im Bereich $2100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$

| Verbindung | $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}] (Intensität) | $\nu(\text{Fe}-\text{H})$ [cm^{-1}] (Intensität) | Lösung |
|------------|--|--|-----------------|
| 2a | 2057 (m) 1940 (st) | 1882 (s) | CS_2 |
| 2b | 2048 (m) 1933 (st) | 1890 (s) | CS_2 |
| 2d | 2075 (m) 2006 (st) | | <i>n</i> -Hexan |
| 3c | 2029 (st) 1983 (st) | 1887 (s) | CS_2 |
| 3d | 2032 (st) 1989 (st) | 1920 (s) | <i>n</i> -Hexan |

Für **2a, b** und **d** findet man nach Lage der Intensität ein charakteristisches Schwingungsbild für drei CO-Gruppen in einer Anordnung mit lokaler C_{3v} -Symmetrie. Dagegen treten für **3** zwei fast gleich starke Absorptionen auf, die auch nach der Differenz der Wellenzahlen für eine *cis*- $\text{M}(\text{CO})_2$ -Einheit sprechen. Die Schwerpunkte des $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsmusters der Komplexe **3** sind erwartungsgemäß im Vergleich zu denjenigen von **2** langwellig verschoben.

Die Eisenhydrid-Valenzschwingungen konnten nur für **2a, b** und **3c, d** eindeutig identifiziert werden.

Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) bestätigen die Konstitutionen der Komplexe **2** und **3**.

Tab. 2. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe **2** und **3**

| | ^1H -NMR | | Lösung Temp. | ^{31}P -NMR (H-breitbandentkoppelt) | |
|-----------|--|--|---------------------------------------|---|------------------|
| | δ [ppm] rel. TMS (Gruppierung) | $J_{\text{H-H}}$ bzw. $J_{\text{P-H}}$ [Hz] (Multiplizität) | | δ [ppm] rel. H_3PO_4 | Lösung, Temp. |
| 2a | 7.44 (C_6H_5) -9.4 (FeH_2) | (s) (s) | $[\text{D}_8]\text{THF}$ -20°C | | |
| 2b | 7.4 (C_6H_5) -9.28 (FeH_2) | (s) (s) | $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 35°C | | |
| 2c | -10.26 (FeH_2) | 59 (d) | $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 35°C | | |
| 2d | 7.08 - 7.2 (C_6H_5) -10.43 (FeH_2) | (m) 60 (d) | CS_2 , 35°C | 169.2 | Toluol, 0°C |
| 3c | 0.82 (CH_3) 1.22 (CH_2) 4.23 (OCH_2) -11.05 (FeH_2) | 7 (t) 7 (q) 1.5 (t) 60 (t) | $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 35°C | 159.5 | Toluol, 0°C |
| 3d | 7.0 - 7.12 (C_6H_5) -11.38 (FeH_2) | (m) 62 (t) | CS_2 , 35°C | 175.5 | Toluol, 0°C |

Man findet für alle Verbindungen die charakteristischen Signale der Liganden. In **3c** wird darüber hinaus eine *trans*-Anordnung der Phosphiteinheiten durch ein virtuell gekoppeltes Triplet der OCH_2 -Protonen nahegelegt (vgl. Lit.⁷⁾). Die Hydridresonanzen erscheinen typisch im Bereich terminaler Fe-H-Gruppierungen bei sehr hohem Feld; das Kopplungsbild dieser Signale in den Komplexen **2c**, **d**, **3c** und **d** belegt die Zahl der jeweils im Ligandfeld vorhandenen Phosphoratome. In den disubstituierten Verbindungen **3c**, **d** (vgl. auch Lit.^{4b)}) sind die Absorptionen dieser Protonen im Vergleich zu den monosubstituierten Molekülen zu höherem Feld verschoben; ihr Charakter ist noch „hydridischer“, vorausgesetzt, daß diese Änderung der chemischen Verschiebung durch einen paramagnetischen Effekt verursacht ist.

Die Massenspektren von **2** und **3** sind ungeeignet für den Nachweis ihrer Zusammensetzung oder ihrer Konstitution. Es treten keine Molekül-Ionen auf. Alle Komplexe zeigen vor dem Verdampfungspunkt thermische Zersetzungserscheinungen. Die Spektren sind durch das Auftreten der flüchtigsten Zersetzungskomponente charakterisiert. So beobachtet man das Ion $[\text{M} - 2\text{H}, +\text{CO}]^{++}$ (M bezogen auf das jeweilige Ausgangshydrid), also $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]^{++}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]^{++}$ stets als massenhöchste Peaks. Des weiteren können als Folge davon die Abspaltungsmuster der substituierten Pentacarbonyl-eisenderivate festgestellt werden.

Strukturbestimmung des Komplexes **2a** *)

Nur eine Röntgenstrukturuntersuchung einer d^6 -Eisendihydridverbindung wurde bislang beschrieben⁸⁾. Die Koordinationspolyeder von d^6 -Metalldihydrid-Komplexen zeigen oft sehr markante Abweichungen vom idealen Oktaeder, wie z. B. auch die Mutterverbin-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50010, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

dung $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (1), deren Aufbau durch Elektronenbeugungsexperimente⁹⁾ bekannt ist. Um den Substitutionseinfluß auf solch offensichtlich sehr flexible Gebilde studieren zu können und unsere spektroskopische Strukturzuordnung für **2a** weiter abzusichern, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Geeignete Kristalle konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **2a** in Petrolether erhalten werden. Im grob kristallinen Zustand ist **2a** über 24 Stunden an der Luft haltbar, wobei nur geringfügige Oberflächenoxidation eintritt. Diese Tatsache erleichterte die Kristallpräparation sehr. Die Bestimmung der Zellparameter erfolgte an einem Syntex-P3-Diffraktometer bei Raumtemperatur. Die ermittelten Konstanten sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Zelldaten der Verbindung **2a**

| | | | |
|------------|---------------|-----------|---|
| Raumgruppe | $P \bar{1}$ | γ | 87.16 (6)° |
| a | 9.372 (6) pm | V | 979.7 · 10 ⁶ pm ³ |
| b | 10.465 (9) pm | Z | 2 |
| c | 10.652 (9) pm | ρ | 1.52 g/cm ³ |
| α | 108.12 (3)° | μ | 25.8 cm ⁻¹ |
| β | 84.27 (6)° | F_{000} | 452 |

Tab. 4. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [10⁴ · pm³] der Strukturbestimmung von **2a**. Die Atombezeichnungen richten sich nach der Festlegung in Abb. 1. Die Temperaturparameter B_{ij} beziehen sich auf $T = \exp(-1/4[h^2a^2B_{11} + \dots + 2hka^2b^2B_{12} + \dots])$. In Klammern angegebene Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstellen

| Atom | x/a | y/b | z/c | B | Atom | x/a | y/b | z/c | B |
|------|------------|------------|------------|--------|------|------------|-----------|-----------|--------|
| As | 0.1404(6) | 0.6924(6) | 0.80648(6) | | C21 | -0.0676(6) | 0.7267(6) | 0.8585(6) | 1.8(1) |
| Fe | 0.24818(9) | 0.81021(8) | 0.67777(9) | | C22 | -0.1550(8) | 0.7233(7) | 0.7609(7) | 2.8(1) |
| C1 | 0.3793(8) | 0.9172(7) | 0.6470(7) | 2.7(1) | C23 | -0.3038(8) | 0.7435(7) | 0.7907(8) | 3.2(1) |
| O1 | 0.4670(6) | 0.9861(5) | 0.6367(6) | | C24 | -0.3651(9) | 0.7710(8) | 0.9222(8) | 3.8(2) |
| C2 | 0.2733(7) | 0.6731(7) | 0.5227(7) | 2.7(1) | C25 | -0.2770(8) | 0.7762(8) | 1.0190(8) | 3.9(2) |
| O2 | 0.2951(7) | 0.5841(5) | 0.4264(5) | | C26 | -0.1277(7) | 0.7548(7) | 0.9890(7) | 2.6(1) |
| C3 | 0.0909(8) | 0.9008(7) | 0.6551(7) | 2.6(1) | C31 | 0.2177(7) | 0.7187(6) | 0.9757(6) | 2.2(1) |
| O3 | -0.0080(6) | 0.9624(6) | 0.6419(6) | | C32 | 0.2682(7) | 0.6086(7) | 1.0103(7) | 2.7(1) |
| C11 | 0.1621(7) | 0.4975(6) | 0.7248(6) | 2.0(1) | C33 | 0.3305(8) | 0.6292(8) | 1.1282(8) | 3.4(1) |
| C12 | 0.2980(7) | 0.4371(7) | 0.6650(7) | 2.6(1) | C34 | 0.3432(8) | 0.7601(8) | 1.2077(8) | 3.5(1) |
| C13 | 0.3156(8) | 0.2973(8) | 0.6021(8) | 3.5(1) | C35 | 0.2930(7) | 0.8698(7) | 1.1733(9) | 2.8(1) |
| C14 | 0.2013(8) | 0.2198(8) | 0.5978(8) | 3.6(2) | C36 | 0.2321(7) | 0.8496(7) | 1.0568(7) | 2.7(1) |
| C15 | 0.0655(8) | 0.2818(8) | 0.6598(8) | 3.6(2) | H1 | 0.561 | 0.762 | 0.708 | 5.0 |
| C16 | 0.0469(7) | 0.4182(7) | 0.7221(7) | 2.6(1) | H2 | 0.242 | 0.905 | 0.807 | 5.0 |

| Atom | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| As | 2.20(4) | 1.37(3) | 1.57(3) | -0.06(2) | -0.08(2) | 0.74(2) |
| Fe | 2.47(5) | 1.44(4) | 1.82(5) | -0.24(3) | -0.10(3) | 0.90(3) |
| O1 | 4.4(3) | 5.3(3) | 4.9(3) | -1.5(2) | -0.3(2) | 2.2(2) |
| O2 | 9.2(4) | 2.9(3) | 1.8(2) | 0.3(2) | 0.8(2) | 0.2(2) |
| O3 | 3.7(3) | 3.5(3) | 6.5(3) | 0.2(2) | -0.9(2) | 3.1(3) |

Die Sammlung der Daten erfolgte am gleichen Gerät unter folgenden Bedingungen: $T = 23^\circ\text{C}$, $\omega = 1^\circ$, $1.2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, Mo- K_α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden auf der Basis von 1794 unabhängigen Reflexen ($I \geq 3.92\sigma$) gelöst (Programmsystem Shel-XTL). Durch Kleinste Quadrate-Ver-

feinerung mit voller Matrix (Programmsystem Syntax EXTL) wurden schließlich folgende R -Faktoren erreicht: $R_1 = 0.053$, $R_2 = 0.063$.

Die Lagen der Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Bei den abschließenden Anpassungsrechnungen wurden die Wasserstoffatome berücksichtigt, ihre Parameter wurden jedoch nicht verfeinert. Tab. 4 gibt die Atomparameter wieder.

Die Wasserstofflagen werden nur für die beiden eisenständigen H-Atome angegeben, da sich die Lage der übrigen H-Atome aus der Geometrie der organischen Reste mit hinreichender Zuverlässigkeit ableiten läßt. Tab. 5 enthält die wichtigsten geometrischen Parameter.

Tab. 5. Bindungslängen [pm] (Standardabweichung) und Winkel [°] (Standardabweichung) der Strukturermittlung der Verbindung **2a**

| Bindung | Bindungslänge | Bindung | Bindungslänge | Bindungswinkel | Größe | Bindungswinkel | Größe |
|---------|---------------|-------------------|-----------------|----------------|----------|----------------|----------|
| Fe-C1 | 177.2(8) | As-C11 | 194.4(7) | As-Fe-C1 | 151.6(3) | Fe-C2-O2 | 176.7(7) |
| C1-O1 | 113.6(9) | As-C21 | 194.8(6) | As-Fe-C2 | 96.9(2) | Fe-C3-O3 | 178.0(7) |
| Fe-C2 | 180.5(8) | As-C31 | 195.3(6) | As-Fe-C3 | 99.2(3) | Fe-As-C11 | 114.5(2) |
| C2-O2 | 114.3(9) | Fe-H1 | 130 | As-Fe-H1 | 32 | Fe-As-C21 | 118.0(2) |
| Fe-C3 | 178.4(8) | Fe-H2 | 140 | As-Fe-H2 | 79 | Fe-As-C31 | 114.2(2) |
| C3-O3 | 115(1) | C-C _{Ph} | 136(1) - 140(1) | C1-Fe-C2 | 101.4(3) | C11-As-C12 | 101.8(3) |
| Fe-As | 230.4(1) | Mittelwert: | 138.5 | C1-Fe-C3 | 98.7(3) | C11-As-C13 | 103.2(3) |
| | | | | C2-Fe-C3 | 100.3(3) | C12-As-C13 | 103.3(3) |
| | | | | Fe-C1-O1 | 174.5(7) | | |

Abb. 1 zeigt die verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie von **2a**.

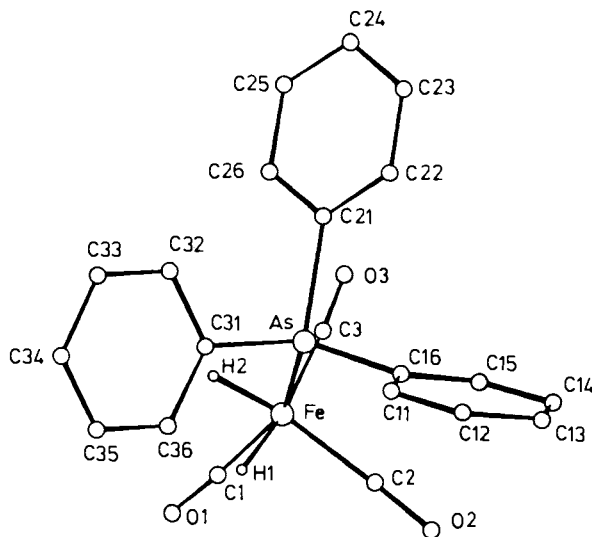


Abb. 1. Struktur des Komplexes **2a**

Die Bindungsabstände zum Zentralmetall sind, verglichen mit anderen Eisen-Arsen- oder Eisen-Kohlenoxidbindungen¹⁰⁾, nicht ungewöhnlich. Der Abstand von den mit

Fourier-Methoden lokalisierten Hydrid-Wasserstoff-Atomen zum Eisen beträgt im Mittel 130 pm. Bei den zu erwartenden hohen Standardabweichungen der H-Lagen erscheint dieser Wert innerhalb der Fehlergrenzen akzeptabel (vgl. Fe – H (Mittelwert) 151 pm⁸⁾; 156 pm⁹⁾). Dagegen ist der Winkel der *trans*-ständigen Ligandatome C1 und As mit 151.6° stark verengt. Die Neigung erfolgt in Richtung auf die Wasserstoffatome. Die vergleichbaren Winkel in anderen *cis*-Dihydridkomplexen, wie H₂Fe(CO)₄⁹⁾, H₂Re(CO)₄⁻¹¹⁾, H₂Fe[P(OC₂H₅)₂C₆H₅]₄⁸⁾ und H₂Ru[P(C₆H₅)₃]₄¹²⁾, liegen im Bereich von 135 – 165°. Ähnliche Charakteristika zeigen Triorganylzinn- und Silicium-substituierte Komplexe¹³⁾. Der Winkel, den die beiden zu den metallgebundenen Wasserstoffatomen *trans*-ständigen CO-Gruppen einschließen, wurde zu 100.3° ermittelt. Zusammen mit der C1 – Fe – As-Winkel-Verengung entsprechen diese Verzerrungen der Schweratomlagen um das Eisen einer Deformation in Richtung auf ein Tetraeder. Die Wasserstoffatome wären dann auf zwei Tetraederflächen aufgesetzt; eine Vorstellung, die der Protonierungsreaktion eines fiktiven Fe(CO)₃As(C₆H₅)₃²⁻-Ions gleichkommt (vgl. "bicapped tetrahedron"¹⁴⁾). Der Fe(CO)₃As(C₆H₅)₃-Rest scheint der strukturbestimmende Baustein zu sein, der die Formgebung der Gesamtkoordination prägt. Vermutlich kann dies auch als Ausdruck der Thermodynamik der verschiedenen Eisenligandbindungen in **2a** gewertet werden. Innerhalb des Fe(CO)₃As(C₆H₅)₃-Gerüsts muß nun die Fe(CO)₃-Untereinheit als starrste, die Formgebung bestimmende Baugruppe betrachtet werden. Sie erscheint als fast idealer Dreifuß: Die C – Fe – C-Winkel liegen innerhalb 1.5° bei ihrem Mittelwert von 100.1°. Ganz ähnliche Fe(CO)₃-Geometrien findet man in Komplexen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Fe(CO)₃-Fragmenten¹⁰⁾.

Weitere experimentelle Untersuchungen der chemischen Reaktivität von Komplexen des Typs wie **2a** werden benötigt, um eine Interpretation der außergewöhnlichen strukturellen Eigenschaften von **2a** auch in bezug auf das reaktive Verhalten zu ermöglichen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* (G. H.) für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen unter strengem Luftausschluß vorgenommen werden. Die Ausgangsverbindung H₂Fe(CO)₄ (**1**) in Petroletherlösung wurde in modifizierter Weise entsprechend Lit.⁵⁾ dargestellt. Dazu wurde das nach Ansäuern einer 0°C kalten, wäßrigen Lösung von NaHFe(CO)₄ und nach Kondensation i. Vak. mit flüssigem Stickstoff erhaltene Gemisch aus Wasser, CO₂ und **1** zunächst durch Abpumpen bei –78°C i. Vak. von CO₂ befreit. Durch Extraktion mit Petrolether und Filtrieren vom Eis bei –78°C erhielt man eine Petroletherlösung mit ca. 60 mmol **1**, wenn vom Literaturansatz mit 10 ml Fe(CO)₅⁵⁾ ausgegangen wurde. Diese Lösung wurde für die unten beschriebenen Experimente jeweils frisch hergestellt.

Säulenchromatographie: Kieselgel 60 der Firma Merck. – ¹H-NMR: Jeol, JMN-MH 100, 100 MHz. – ³¹P-NMR: Bruker WP 80, Spektren akkumuliert, 32.83 MHz. – Massenspektren: Varian MAT 112, Ionenquellentemp. 230°C, 70 eV.

1. *Tricarbonyldihydro(triphenylarsan)eisen(II)* (**2a**): Eine Lösung von 10.2 g (60 mmol) **1** in ca. 150 ml Petrolether wird zusammen mit 20.2 g (66 mmol) As(C₆H₅)₃ 3 d in einem kryostatisierten Bad bei 0 bis –2°C gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Eine exakte Temperaturregelung ist erforderlich, da über 0°C auch Fe(CO)₄As(C₆H₅)₃ und Fe(CO)₃[As(C₆H₅)₃]₂ ge-

bildet werden und bei zu tiefer Temp. die Reaktion zu langsam abläuft. Danach wird mehrere Stunden auf -30°C abgekühlt, wobei auch die noch in Lösung gehaltenen Anteile von **2a** ausfallen. Nach Filtrieren und Trocknen i. Vak. erhält man analysenreines, farbloses **2a** vom Schmp. 58°C (Zers.), Ausb. 23.2 g (ca. 87%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{AsFeO}_3$ (448.1) Ber. C 56.29 H 3.82 Fe 12.46 Gef. C 56.06 H 3.89 Fe 11.87

2. *Tricarbonyldihydrido(triphenylstiban)eisen(II)* (**2b**): Wie vorstehend unter Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 Tage. Ausb. 16.7 g (ca. 57%), Schmp. $116-117^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{FeO}_3\text{Sb}$ (494.9) Ber. C 50.97 H 3.46 Fe 11.28 Gef. C 51.06 H 3.16 Fe 10.93

3. *Tricarbonyldihydrido(triphenylphosphit)eisen(II)* (**2d**): Eine Lösung von 10.2 g (60 mmol) **1** in ca. 150 ml Petrolether wird tropfenweise bei 0°C mit der Lösung von 18.6 g (60 mmol) $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ in Petrolether versetzt. Anschließend wird bis zur Beendigung der CO-Entwicklung weitergerührt und nun über Nacht auf -80°C gekühlt. Von den ausgefallenen Kristallen wird dekantiert. Man löst das Gemisch in der gerade nötigen Menge Petrolether/Toluol (3:2) und chromatographiert an einer Kieselsäule bei -25°C . Mit dem gleichen Lösungsmittel eluiert man von der Lösungsmittelfront weg die auf der Säule unsichtbare Verbindung **2d**. Man zieht das Lösungsmittel bei $5-10^{\circ}\text{C}$ i. Vak. ab und ersetzt es durch wenig Petrolether. Durch Kristallisation bei -40°C erhält man farbloses **2d**. Ausb. 11.7 g (43%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{FeO}_6\text{P}$ (452.2) Ber. C 55.78 H 3.79 P 6.85 Gef. C 55.69 H 3.59 P 6.60

Als eine weitere schwach grün gefärbte Zone kann **3d** mit Petrolether/Toluol (1:1) aus der Säule eluiert werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Petrolether bei -40°C erhält man 7.3 g (27%) **3d**, welches IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert wurde. Für eine gezielte Darstellung verfährt man besser wie unter 6. beschrieben.

4. *Zersetzung von 2a und b in Lösung nach Gleichung (3)*: Die Lösungen von **2a** bzw. **2b** in Toluol, Ether oder THF werden 4 h bzw. 2 d bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Ein IR-Spektrum in CCl_4 zeigt die Anwesenheit der Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{E} = \text{As, Sb, an}$. Durch zweifaches langsames Kristallisieren bei -40°C aus Ether erhält man die gelben Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$.

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: IR $\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\delta)}$: 2065, 1987, 1946 cm^{-1} (CCl_4).

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: IR $\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\delta)}$: 2050, 1977, 1944 cm^{-1} (CCl_4).

$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$: IR $\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\delta)}$: 1878 cm^{-1} (CH_2Cl_2), Zers.-P. 210°C .

$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{FeO}_3$ (752.35) Ber. C 62.26 H 4.02 Gef. C 62.54 H 4.00

$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$: IR $\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\delta)}$: 1882 cm^{-1} (CS_2), Zers.-P. 198°C .

$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{FeO}_3\text{Sb}_2$ (846.0) Ber. C 55.37 H 3.57 Gef. C 55.20 H 3.72

5. *Dicarbonylbis(4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan)dihydrido-eisen(II)* (**3c**): Eine Lösung von 10.2 g (60 mmol) **1** in ca. 150 ml Petrolether wird bei 0°C tropfenweise mit einer bei Raumtemp. gesättigten Petroletherlösung von 19.4 g (120 mmol) der Bicyclooctan-Verbindung versetzt. Man beobachtet eine farblose Ausfällung, die durch Abkühlung auf -20°C vervollständigt wird. Eine Probe, die durch Eindampfen der Lösung erhalten wurde, zeigt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die Anwesenheit geringer Mengen von **2c** an. Nach Abfiltrieren, Waschen mit wenig kaltem Petrolether und Trocknen ist **3c** analysenrein (Zers. ab 270°C). Ausb. 24.2 g (92%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{FeO}_8\text{P}_2$ (438.1) Ber. C 38.38 H 5.52 Fe 12.75 Gef. C 38.37 H 5.51 Fe 12.87

6. *Dicarbonyldihydridobis(triphenylphosphit)eisen(II)* (**3d**): Zunächst wird wie unter 3. verfahren. Nach Zugabe des ersten Äquivalents Triphenylphosphit wird auf Raumtemp. erwärmt. Dann

werden weitere 18.6 g (60 mmol) $P(OC_6H_5)_3$ in Petrolether zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 30 min rühren, kühlt dann mehrere Stunden auf $-40^\circ C$ und saugt die ausgefallene Verbindung ab. Nochmaliges Umkristallisieren aus Petrolether bei $-40^\circ C$ ergibt analysenreines **3d** vom Schmp. $68-69^\circ C$ (Lit.^{4c)} $81-82^\circ C$). Ausb. 38.7 g (ca. 89%).

$C_{38}H_{32}FeO_8P_2$ (734.45) Ber. C 62.14 H 4.39 Fe 7.60 P 8.43

Gef. C 62.36 H 4.46 Fe 7.93 P 8.68

-
- 1) *W. Hieber* und *F. Leutert*, *Naturwissenschaften* **19**, 360 (1931).
 - 2) *J. D. Cotton*, *M. I. Bruce* und *F. G. A. Stone*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2162.
 - 3) *F. L'Eplattenier* und *F. Calderazzo*, *Inorg. Chem.* **6**, 2092 (1967).
 - 4) ^{4a)} *H. Berke*, *W. Bankhardt*, *G. Huttner*, *J. v. Seyerl* und *L. Zsolnai*, *Chem. Ber.* **114**, 2754 (1981). – ^{4b)} *H. Berke*, *G. Huttner* und *L. Zsolnai*, *J. Organomet. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht. – ^{4c)} *S. M. Grant* und *A. R. Manning*, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1979**, 1789. – ^{4d)} *S. Cenini*, *F. Porta* und *M. Pizzoti*, *Inorg. Chim. Acta* **20**, 119 (1976).
 - 5) *K. Farmery* und *M. Kilner*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 634.
 - 6) *A. F. Clifford* und *A. K. Mukherjee*, *Inorg. Chem.* **2**, 151 (1963).
 - 7) *M. Lenzi* und *R. Poilblanc*, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **263**, 674 (1966).
 - 8) *L. J. Guggenberger*, *D. D. Titus*, *M. T. Flood*, *R. E. Marsh*, *A. A. Orio* und *H. B. Gray*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6088 (1978).
 - 9) *E. A. McNeill* und *F. R. Scholer*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6243 (1977).
 - 10) *C. Krüger*, *B. L. Barnett* und *D. Braner* in *The Organic Chemistry of Iron*, Bd. I, Herausg. *E. A. Körner v. Gustorf*, *F.-W. Grevels* und *I. Fischer*, S. 1, Acad. Press, London 1978.
 - 11) *G. Ciani*, *G. D'Alfonso*, *M. Freni*, *P. Romiti* und *A. Sironi*, *J. Organomet. Chem.* **152**, 85 (1978).
 - 12) *A. Immirzi* und *A. Lucherini*, *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 317 (1972).
 - 13) *L. Vancea*, *M. J. Bennett*, *C. E. Jones*, *R. A. Smith* und *W. A. G. Graham*, *Inorg. Chem.* **16**, 897 (1977); *R. K. Pommeroy*, *L. Vancea*, *H. P. Calhoun* und *W. A. G. Graham*, ebenda **16**, 1508 (1977).
 - 14) *R. Hoffmann*, *J. M. Howell* und *A. R. Rossi*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2484 (1976).

[86/81]