

Komplexe mit alkylsubstituierten Phosphinomethanen und -methaniden, VI¹⁾

Isoelektronische Dimethyleisen(II)- und -cobalt(III)-Komplexe mit Bis(dimethylphosphino)alkan-Liganden

Hans Heinz Karsch

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 24. August 1982

Komplexe der Art $(\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{PMe}_2)_x(\text{PMe}_3)_{4-2x}(\text{Me})(\text{X})\text{M}$ ($n = 1-3$; $x = 0-2$; $\text{X} = \text{Cl}$, CH_3 ; $\text{M} = \text{Fe}$, Co^+) werden auf verschiedenen Wegen dargestellt. Ihre Konfiguration ist u. a. von der Zahl und der Größe der Chelatringe abhängig: bei einem kleinen Ring ($n = 1$) oder bei $\text{X} = \text{Cl}$ werden *trans*-, bei vier PMe_3 -Liganden oder zwei kleinen Ringen oder größeren Ringen ($n = 3$) werden *cis*-ständige Methylgruppen gefunden. Fünfgliedrige Ringe ($n = 2$) führen z. T. zu *cis/trans*-Gemischen.

Complexes with Alkyl Substituted Phosphinomethanes and -methanides, VI¹⁾

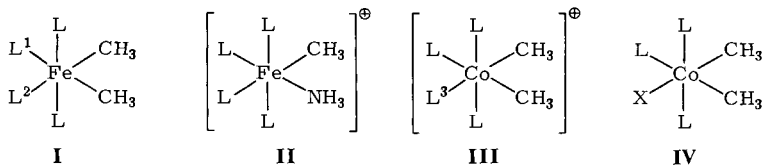
Isoelectronic Dimethyliron(II) and -cobalt(III) Complexes with Bis(dimethylphosphino)alkane Ligands

Complexes of the type $(\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{PMe}_2)_x(\text{PMe}_3)_{4-2x}(\text{Me})(\text{X})\text{M}$ ($n = 1-3$; $x = 0-2$; $\text{X} = \text{Cl}$, CH_3 ; $\text{M} = \text{Fe}$, Co^+) were prepared by various methods. Their configuration depends on the number and size of the chelating rings: one small ring ($n = 1$) or $\text{X} = \text{Cl}$ gives *trans*-complexes, with four PMe_3 ligands or two small rings or bigger rings ($n = 3$) *cis*-complexes are obtained. Five-membered rings ($n = 2$) partly form *cis/trans* mixtures.

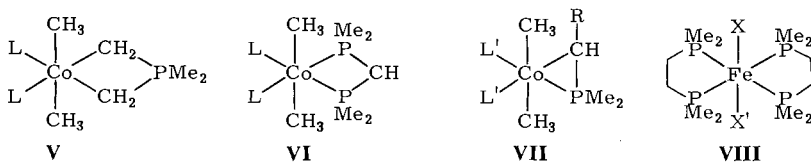
Vor einiger Zeit haben wir als ersten Dialkyleisenkomplex mit einzähnigen Phosphanliganden²⁾ $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Me}_2\text{Fe}$ (**3**), den dazu isoelektronischen kationischen Cobaltkomplex $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Me}_2\text{Co}]\text{PF}_6$ (**1**) sowie einige Substitutionsprodukte beschrieben⁴⁾. Zusammen mit einigen schon früher dargestellten vergleichbaren Komplexen^{5,6)} ergibt sich bei diesen immer einzähnige Liganden aufweisenden Komplexen das in **I–IV** skizzierte Bild.

Alle Komplexe weisen (sterisch günstige) *cis*-ständige Methylgruppen (bzw. NH_3/CH_3) auf. Das gilt auch für den bisher einzigen derartigen Komplex mit Diphosphanliganden: $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Me}_2\text{Fe}^3)$. Dagegen wurde für entsprechende Cobaltkomplexe, die einen kleinen anionischen Chelatring aufweisen (**V–VII**), eine *trans*-Struktur gefunden^{7,8)}.

Eine vergleichbare Anordnung wird auch bei Methyleisenhalogeniden mit Bis(dimethylphosphino)ethan-Liganden (**VIII**) (bei Variation von X, X' aber auch *cis*-Komplexe) beschrieben⁹⁾, mit PMe_3 -Liganden werden *cis*- bzw. kationische Methyleisenhalogenide erhalten⁴⁾.



L = PMe_3 ; $\text{L}^1, \text{L}^2 = \text{L}, \text{CO}, \text{P}(\text{OMe}_3)_3$; $\text{L}^3 = \text{L}, \text{NH}_3$; X = $\text{CH}_3, \text{Hal}, \text{OPh} \dots$



L = PMe_3 ; $\text{L}' = \text{PMe}_2\text{Ph}$; R = H, PMe_2 ; X = CH_3 ; $\text{X}' = \text{Cl}$

Wir fanden jetzt, daß sich Dimethyleisen- und kationische -cobaltkomplexe auch mit alkylsubstituierten Diphosphanliganden auf verschiedenen Wegen und mit unterschiedlichen Chelatringgrößen darstellen lassen. Ziel dabei war, die präparativ und katalytisch wichtige Verbindungsklasse der σ -Alkyleisen- und -cobaltverbindungen mit weiteren, übersichtlich gebauten Vertretern, die als Modellsubstanzen dienen können, anzureichern. Dabei sollte sich über die Variation der Ringgröße auch weiterer Aufschluß bezüglich der bevorzugten Konfiguration gewinnen lassen, wobei besonders die Ligandeneigenschaften von $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ ¹⁰⁾ im Vergleich zu $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ für uns von aktuellem Interesse^{1,11)} sind.

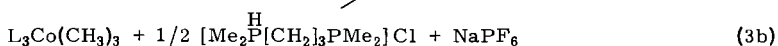
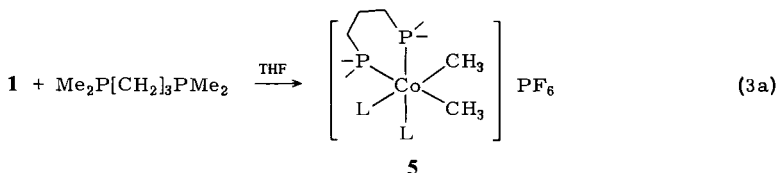
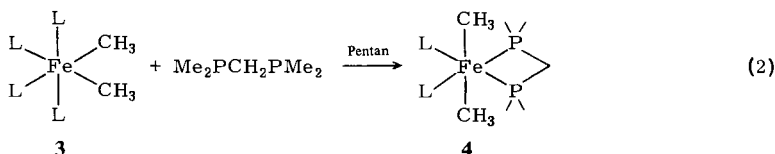
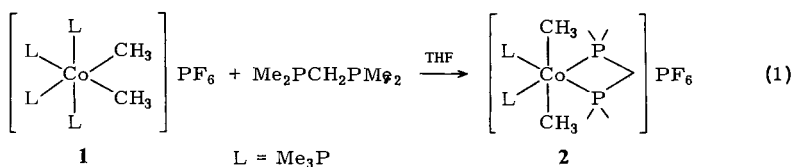
Darstellung und Eigenschaften

Zunächst wurde der zu **VI** analoge *kationische* Komplex **2** mit dem neutralen Vierringchelatlignanden $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ dargestellt [Gl. (1)]. Wie bei **VI** und **VII**⁸⁾ wird dabei die *cis*-Anordnung der Ausgangskomplexe in eine *trans*-Konfiguration umgewandelt. Diese ist also offensichtlich nicht von einer Anion-Natur des Chelatliganden wie in **V**–**VII** abhängig. Es überrascht danach nicht, daß auch der isoelektronische Neutralkomplex **4**, dargestellt nach (2), die *trans*-Form aufweist.

Tritt an die Stelle des Vierringchelatlignanden $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ ein Diphosphanligand, der weitgehend spannungsfreie Chelatringe ermöglicht, so bildet sich dagegen wieder, wie beim PMe_3 -Komplex **1**, ein *cis*-Komplex (**5**) [Gl. (3)].

Diese Substitution erfordert sehr lange Reaktionszeiten (≈ 14 d). Weit schneller (≈ 1 d) und sauberer ist **5** auf einem „Umweg“ nach Gl. (3b) darstellbar. Dabei ist nicht nur die *cis*-Stellung der Methylcobaltgruppen, sondern auch die unsymmetrische Anordnung der Phosphanliganden bemerkenswert.

Die Einführung eines weiteren $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ -Liganden in **4** kann nicht durch eine weitere Substitutionsreaktion erfolgen, so daß ein anderer Weg gewählt werden mußte. L_2FeCl_2 ¹²⁾ bildet in THF-Lösung mit $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ langsam auskristallisierende dunkelrote Kristalle von **6**. Der in Ether oder THF schwerlösliche Komplex zersetzt sich in CH_2Cl_2 -Lösung rasch zu einem gelben, paramagnetischen Feststoff, mit Methylolithium



reagiert er in Ethersuspension zu braungelbem **7**. Überraschenderweise ist dieser Komplex im Gegensatz zu **4** *cis*-konfiguriert. Eine Zwischenstufe $(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_2(\text{Me})\text{FeCl}$ läßt sich nicht fassen.

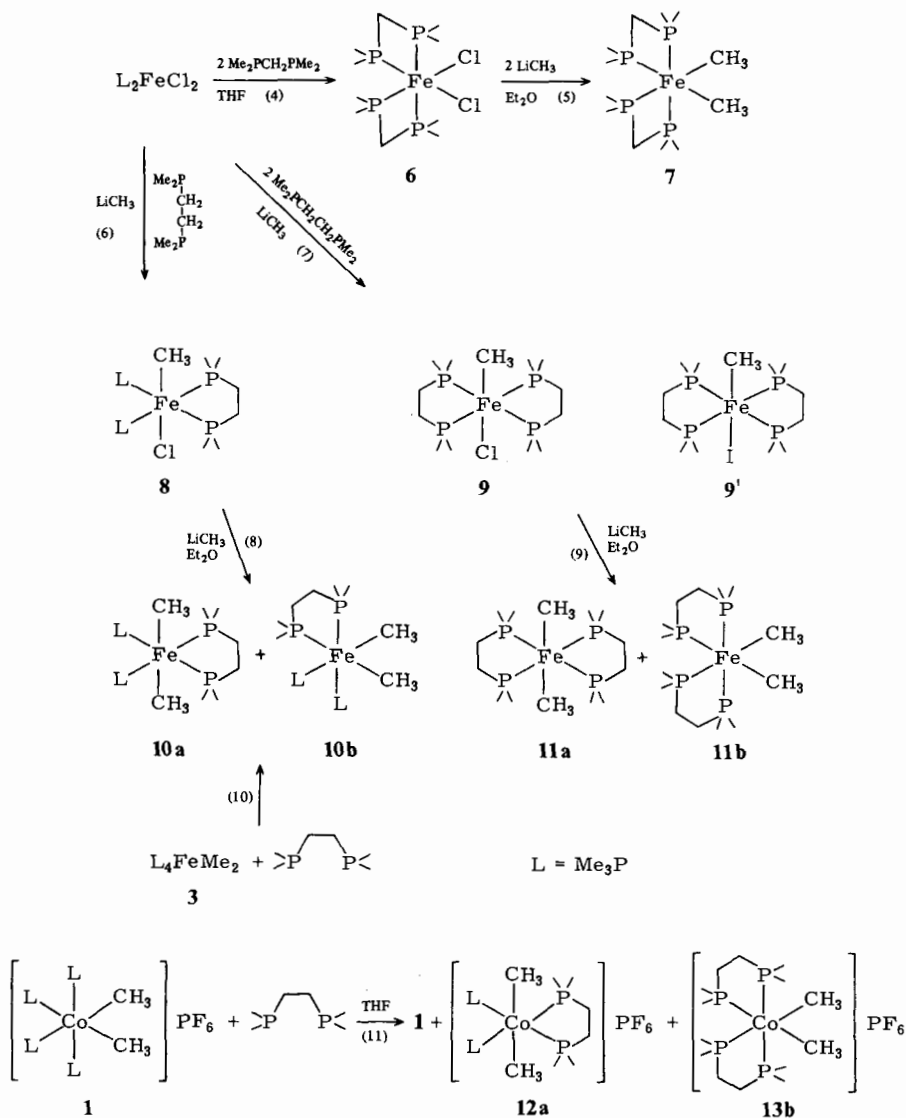
Bei der entsprechenden Reaktion mit $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ -Liganden ist eine Methyl-eisenchlorid-Zwischenstufe aber stabil (**8**, **9**).

Beide Komplexe werden aus Pentan als dunkelrote Kristalle erhalten und weisen eine *trans*- $\text{CH}_3-\text{Fe}-\text{Cl}$ -Einheit auf, wie sie auch von *Ittel* et al.⁹⁾ für den zu **9** analogen Iodokomplex **9'** gefunden wurde. Mit weiterem Methylolithium werden die Dimethylkomplexe **10a**, **b** und **11a**, **b** gebildet. Beide isoliert man als *cis/trans*-Isomerengemisch (**10a**:**10b** = 7:1; **11a**:**11b** = 4:1), wobei die Darstellung und/oder Kristallisationsbedingungen das Verhältnis **a**:**b** bestimmen: bei der Darstellung von **10** nach Gl. (10) wird ein anderes *cis/trans*-Verhältnis (**10a**:**10b** = 3:1) gefunden.

Eine Trennung der Isomeren gelang aber nicht. Wie bei **5** nimmt auch der *cis*-Komplex **10b** eine unsymmetrische Anordnung der Phosphanliganden an. Prinzipiell gelingt es auch, entsprechend zu (10) einen analogen Cobaltkomplex darzustellen [Gl. (11)], jedoch konnten wir das erhaltene Gemisch nicht weiter auftrennen.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Gemisches konnte auf Grund von möglichen Signalüberlagerungen nicht sicher klären, ob die zu den Eisenkomplexen **10**, **11** analogen Isomeren **12b** und **13a** ebenfalls vorliegen, doch dürfte insbesondere der Anteil von **12b** gering sein (**12b** < 10% **12a**).

Entsprechend der Reaktion (7) und (9) sind auch die Diphosphinopropaneisen-Komplexe **14** und **15** darstellbar.



14 hat dabei wie **9** eine *trans*-Anordnung, dagegen ist **15** wie **3** ausschließlich *cis*-konfiguriert. Zwei weitere Reaktionswege [Gl. (14), (15)] führen ebenfalls zu **15**.

Über die Darstellung, Eigenschaften und weitere Reaktionen von **16**, das wie $L_4Fe^{12,13}$ hauptsächlich als Hydridoisen(II)-Komplex vorliegt, soll an anderer Stelle berichtet werden¹¹⁾.

Die gelborangefarbenen Dimethyleisen- bzw. -cobaltkationkomplexe sind alle gut in Benzol und Pentan bzw. Aceton (PF_6 -Salze) löslich. Dagegen lösen sich die dunkelroten Methyleisenhalogenide nur mäßig in Benzol. Sowohl die Lösungen als auch die

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Methyleisen(II)- und -cobalt(III)-Komplexe ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS ext., J in Hz)^{a, b)}

Nr.	δPCH_3 ($J(\text{PCH})$ bzw. $N^c)$	δMCH_3 ($^3J(\text{PMCH})^d)$
<i>trans-Komplexe</i>		
9	1.25 ,m', 0.87 ,quin' e, f)	-2.36 quin ^{g)} (7.5)
9'	- h)	-2.60 quin (7.3)
11a	- i)	-2.02 quin ^{g)} (7.2)
8	1.26 ,m', 1.08 ,m', 0.78 ,m' e, j) (9.0, 6.7, 10.1)	-1.58 quin ^{g)} (7.4)
4	1.20 ,m', 1.11 ,m' e, k) (7.2, 5.4)	-0.93 quin ^{g)} (7.2)
2	1.51 ,m', 1.29 ,m' e, k) (10.5, 8.4)	-0.28 quin ^{g)} (7.6)
VI	1.29 ,m', 0.99 ,m' e, k) (10.4, 7.4)	-0.18 tt ^{g)} (6.8, 8.3)
12a	1.42, 1.38 c, k)	-1.16 quin ^{g)} (7.3)
10a	1.11 c, i)	-1.91 quin ^{g)} (7.2)
14	1.24 m, 0.85 m c, f)	-2.58 quin ^{g)} (6.8)
<i>cis-Komplexe</i>		
15	1.22 m, 1.15 m, 1.08 m ^{l)}	-0.38 q ^{g)} (9.0)
11b	1.01 m, 0.90 m, 0.84 m, 0.70 m ^{m)}	-0.99 q ^{g)} (9.3)
7	1.27 m, 1.14 m, 0.94 m, 0.88 m ^{m)}	-0.35 q ^{g)} (9.4)
13b	1.54 m, 1.45 m, 1.23 m, 1.08 m ^{m)}	-0.43 q ^{g)} (9.0)
10b	1.11 c, i)	{ -0.60 qq ^{g, n)} (9.9) -1.02 qq ^{g, n)} (10.6)
5	1.48 m, 1.38 m ^{c)}	{ -0.11 q ^{g)} (10.0) -0.25 q ^{g)} (9.2)
1	1.53 ,m', 1.49 ,m' e) (7.8, 6.3)	-0.03 dt ^{g)} (8.7, 10.0)
3	0.90 ^{c)}	-0.85 q ^{g)} (8.4)

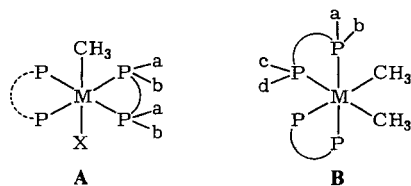
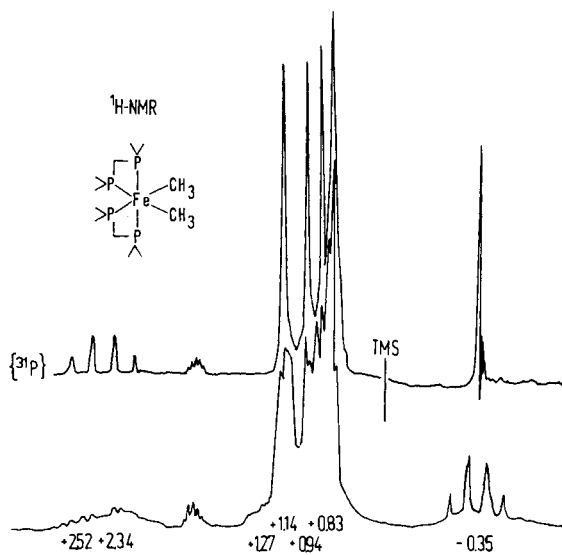
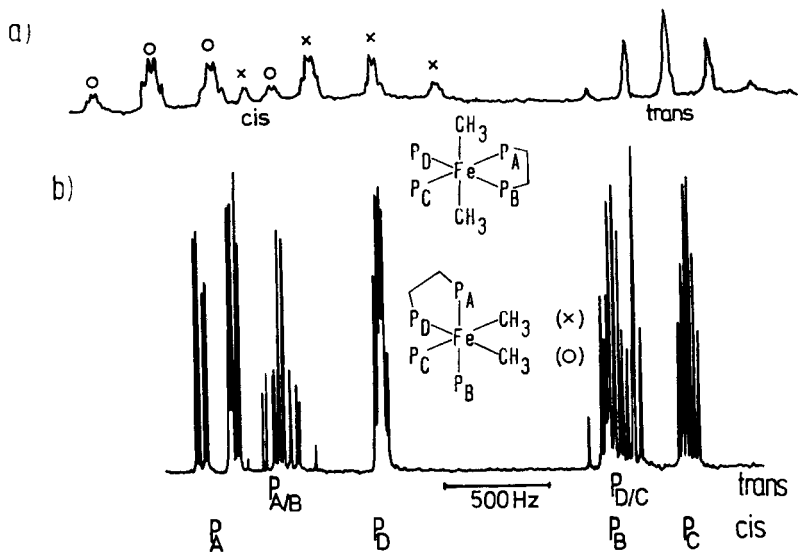
a) δCH_2 : breite, unaufgelöste Signale – Ausnahmen: **4**: 2.86 tt (10.2, 1.4), $\{^3\text{P}\}$: s; **3**: 3.29 tt (10.7, 1.5), $\{^3\text{P}\}$: s; **7**: 2.44 m, 2.52 m^{c)}, $\{^3\text{P}\}$: AB-Spektrum, $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 14.2$. – b) Cobalt-Kationkomplexe in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. – c) Breit, unaufgelöst. – d) *cis*-Komplexe: $^3J(\text{PMCH}) < 1$ Hz. – e) Symmetrisches Erscheinungsbild (,m', ,quin') durch „virtual coupling“ in $\text{H}_\text{x}\text{PP}'\text{H}_\text{x}$ - oder verwandten Spinsystemen mit $N = |^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{P}'\text{H})| = \text{Abstand der äußeren (intensivsten) Linien}$. – f) $\{^3\text{P}\}$: 2 Singulets (1:1). – g) $\{^3\text{P}\}$: s. – h) In Lit.⁹⁾ nicht angeben. – i) Zuordnung wegen Überlagerung der Signale von **10a/b** bzw. **12a/13b** nicht möglich. – j) $\{^3\text{P}\}$: 3 Singulets (1:3:1). – k) $\{^3\text{P}\}$: 2 Singulets (2:3). – l) Überlagerte Signale, $\{^3\text{P}\}$: 3 Singulets (2:1:1). – m) Unaufgelöste Multiplets, $\{^3\text{P}\}$: 4 Singulets (1:1:1:1). – n) $^4J(\text{HCMCH}) = 1.0$ Hz.

Zusätzliche $^4J(\text{HCMCH})$ -Kopplungen bei den unsymmetrischen Komplexen. Im Falle von **10b** kann diese als Quartetaufspaltung sogar aufgelöst werden (Abb. 1a).

Bei den unsymmetrischen *cis*-Komplexen **5** und **10b** ist die MCH_3 -Resonanz jeweils doppelt vorhanden (1:1).

Meist nicht aufzulösen sind die CH_2 - und in einigen Fällen auch die PCH_3 -Resonanzen der Liganden wegen teilweiser Überlagerung und komplizierter Kopplungsbeziehung. Letztere erscheinen bei den *trans*-Komplexen als symmetrische, komplexe Multiplets.

Die PCH_3 -Resonanzen der Chelatliganden sind in den Komplexen **8**, **9** und **14** infolge ihrer unterschiedlichen Umgebung (**A**: a/b) zusätzlich aufgespalten. Bei den *cis*-Komplexen **7**, **11b**, **13b** und **15** ergeben sich sogar vier anisochrone Methylphosphor-einheiten (**B**: a/b/c/d), die auch tatsächlich beobachtet werden (bei **13b** und **15** überlagern sich davon allerdings zwei). Entsprechend sind auch die Methylenprotonen bei **7** anisochron (s. Abb. 2).



Die $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ (Tab. 2) bestätigen die bereits durch die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ in den meisten Fällen mögliche Konfigurationszuordnung. Sie repräsentieren dabei Beispiele für A_4 -, A_2B_2 -, AA'BB' - und ABCD -Spinsysteme (s. Abb. 1b).

Tab. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Methyleisen(II)- und -cobalt(III)-Komplexe (H_3PO_4 ext., J in Hz)^{a)}

Nr.	δP_A	δP_B	δP_C	δP_D	Spin-system	$^2J(\text{PP})$				
						AB	DC	BC AD	AC BD	
<i>trans</i> -Komplexe										
9			+ 68.5		A_4					
11a			+ 76.2		A_4					
14			+ 22.7		A_4					
8	+ 68.6			+ 19.2	AA'BB'	63	47	63		105
4	+ 9.1			+ 31.0	AA'BB'	109	57	74		94
2	- 6.1			+ 18.8	AA'BB'	127	74	64		216
VI	- 17.8			+ 20.3	AA'BB'	118	56	72		220
12a	+ 59.7			+ 11.9	AA'BB'	77	49	74		202
10a	+ 70.2			+ 27.1	AA'BB'	66	50	65		90
<i>cis</i> -Komplexe										
10b	+ 78.3	+ 26.9	+ 18.3	+ 57.6	ABCD	150	15	34	12	34 28
15	+ 29.2			+ 20.1	$(\text{A}_2\text{B}_2)^{\text{b)}$					40
11b	+ 76.1			+ 60.6	$(\text{A}_2\text{B}_2)^{\text{b)}$					28
7	+ 15.7			+ 13.1	$(\text{A}_2\text{B}_2)^{\text{b)}$					61
13b	+ 64.1			+ 43.1	$(\text{A}_2\text{B}_2)^{\text{b)}$					- ^{c)}
3	+ 26.6			+ 17.6	A_2B_2					32
1	+ 8.5			- 4.4	A_2B_2					29

^{a)} In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bzw. $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (Kationkomplexe); Fe: + 30 °C, Co: - 90 °C. - ^{b)} Näherungsweise (eigentlich AA'BB' , in diesem Fall „ $J(\text{AB})$ “ = $1/2 N = 1/2 [J(\text{AB}) + J(\text{A'B})]$). - ^{c)} Zu geringe Auflösung (s. Text).

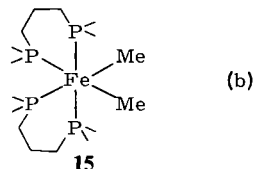
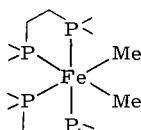
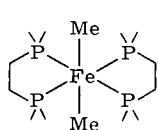
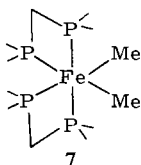
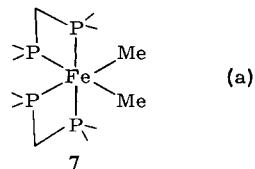
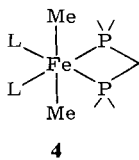
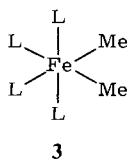
Die chemischen Verschiebungen bestätigen dabei die Beobachtung¹⁴⁾, daß Fünfringchelatsysteme durch eine Tieffeld-, Vierringe jedoch durch eine Hochfeldverschiebung der Phosphorresonanz gekennzeichnet sind. Insgesamt liegen die chemischen Verschiebungen bei den d^6 -Komplexen (Fe^{II} , Co^{III}) aber bei tieferem Feld als die der d^8 -Komplexe (Fe^0 , Co^{I} , Ni^{II}) mit den gleichen Liganden (PMe_3 , $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$)¹⁾. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten ist nicht durchgehend zwingend. Die hier getroffenen Zuordnungen scheinen aber auch bei diesen Komplexen zu bestätigen¹⁵⁾, daß $^{\text{trans}}J(\text{PMP})$ -Kopplungen größer als $^{\text{cis}}J(\text{PMP})$ -Kopplungen sind, wenngleich es auch Ausnahmen gibt, z. B. bei **4**. Die bei dem hierzu isoelektronischen Cobaltkomplex **2** (wie auch bei **12a** und **VI**⁸⁾) besonders große *trans*-Kopplung findet bei **4** keine Entsprechung. Auf-

fallend ist auch die bei den Diphosphinomethan-Komplexen durchgehend große ${}_{cis}^2J(\text{PMP})$ -Kopplung der Ringphosphoratome ($J(\text{P}_A\text{P}_B)$ in Tab. 2) im Vergleich zu den entsprechenden *-ethan* und *-propan*-Derivaten, z. B. bei **4/10a**, **2/VI/12a** und **7/11b/15** (der Einfluß von Vierringen auf Metall-Phosphor-Kopplungen ist bekannt¹⁶⁾). Dabei sind zwar auch unterschiedliche Kopplungsanteile über die Methylenbrücke mit zu berücksichtigen¹⁸⁾, doch kann dieser Effekt nur gering sein: die A_2B_2 -Spektren für **7/11b/15** müßten sonst in $AA'BB'$ -Spektren übergehen. Daneben unterscheidet sich **7** von **11b/15** (auch **1**) nicht nur durch den großen $J(\text{P}_A\text{P}_B)$ -Wert, sondern auch durch die auffallend geringe Verschiebungsdifferenz $\Delta = (\delta\text{P}_A - \delta\text{P}_B)$: $\Delta = 2.6$ (**7**), 15.5 (**11b**), 9.1 (**15**), 9.0 (**1**). Wir schreiben beide Effekte der großen Ringspannung in den Vierringen zu, die möglicherweise auch zu großen Verzerrungen führt.

Bei allen Cobaltkomplexen muß wegen des Quadrupolmoments gekühlt werden (-90°C). Während aber die *trans*-konfigurierten Komplexe **VI**, **2**, **12a** scharfe Signale mit ausreichender Auflösung ergeben, sind bei den *cis*-Komplexen (vermutlich wegen der geringeren lokalen Symmetrie) die Signale sehr breit. Für **5** wurden nur zwei breite Signale ($\delta\text{P} = +12$ und -5) gefunden, für die eine sichere Zuordnung nicht gelang. Vom Dichloroisen-Komplex **6** konnten weder ${}^1\text{H}$ - noch ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erhalten werden (vermutlich infolge Zersetzung in Lösung, s. o.).

Konfiguration der Komplexe

Alle beschriebenen hexakoordinierten Komplexe sind konfigurationsstabil, Isomerisierungsreaktionen werden nicht beobachtet. Die Tatsache, daß die Konfiguration auch (vielleicht mit Ausnahme von **10a**, **b**) von dem Bildungsweg unabhängig ist (bei **5**, **15**) bzw. die Konfiguration des Ausgangskomplexes geändert wird (bei **2**, **4**, **15**), scheint thermodynamische Produktkontrolle zu signalisieren. Überraschend ist dabei der ligandabhängige Konfigurationswechsel, wie er z. B. in den Reihen (a) und (b) zum Ausdruck kommt.



Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen interpretieren:

1) Die sterisch günstigste Anordnung ist die *cis*-Konfiguration. Diese wird deshalb mit den sterisch relativ anspruchsvollen, jedoch voll flexiblen PMe_3 -Liganden (**1**, **3**)

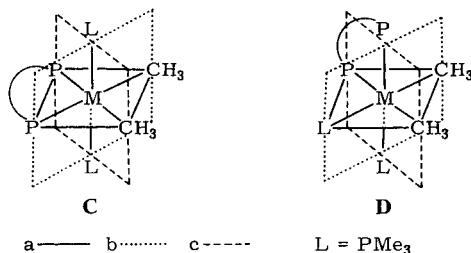
und dem ebenso relativ flexiblen 6-Ring-Chelatliganden $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ (**5**, **15**) bevorzugt. Für den vergleichsweise starre Fünfring bildenden, aber sterisch noch günstigeren Liganden¹⁷⁾ $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PMe}_2$ gilt dies nur zum Teil (**10b**, **11b**, **13b**), wichtig wird hier auch Punkt 2).

2) Die elektronisch günstigste Anordnung scheint bei *trans*-ständigen Methylgruppen vorzuziehen¹⁹⁾. Dies wird dann möglich, wenn die sterischen Anforderungen der Liganden gering sind, also bei Drei- (**VII**), Vier- (**VI**, **2**, **4**) und z. T. auch bei Fünfringen (**10a**, **11a**, **12a**). Hierbei spielt evtl. auch eine Rolle, daß diese „starren“ Ringe die sterischen Vorteile der *cis*-Konfiguration (Verzerrung) weniger gut nutzen können.

3) Ebenfalls vermutlich aus elektronischen Gründen sind zwei kleine Ringe in *trans*-Anordnung wenig günstig¹⁾, deshalb kommt bei **7** (bei den Fünfringen in **11b** bzw. **13b** sollte dies kaum eine Rolle spielen) wieder die *cis*-Konfiguration zum Tragen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß auch der Dichlorokomplex **6** ausweislich seines IR-Spektrums (s. o.) die *cis*-Struktur annimmt, während für den korrespondierenden Diphosphinoethan-Komplex $[\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PMe}_2]_2\text{FeCl}_2$ die *trans*-Struktur nachgewiesen ist²¹⁾.

4) Die Komplexe mit Chelatfünfringen scheinen auf einer Grenzlinie zwischen diesen und evtl. zusätzlichen Einflüssen zu liegen, wobei die genannten Kriterien offensichtlich zu grob für eine exakte Einordnung sind.

Auch die unsymmetrische Ligandanordnung in **5** und **10b** (**D**) überrascht, da **C** zunächst wegen der *trans*-Stellung der „sperrigen“ PMe_3 -Gruppen günstiger erscheint.



Eine nähere Betrachtung zeigt aber, daß **D** in sterischer Hinsicht Vorteile aufweist:

Die Ebenen a, b, c zeigen (am Beispiel von **10b**, Basis: Tolmansche Kegelwinkel¹⁷⁾) für **C** folgende Aufteilung:

Eine sehr günstige Ebene: $[2 \times \text{CH}_3, \text{>PCH}_2\text{CH}_2\text{P}< = 394^\circ]$ (a)

Zwei sehr ungünstige Ebenen: $[\text{CH}_3, 1/2 \text{>PCH}_2\text{CH}_2\text{P}<, 2 \times \text{L} = 433^\circ]$ (b, c)

Dagegen für **D**:

Drei unterschiedliche Ebenen: $[2 \times \text{CH}_3, \text{L}, 1/2 \text{>PCH}_2\text{CH}_2\text{P}< = 405^\circ]$ (a)

$[\text{CH}_3, \text{L}, \text{>PCH}_2\text{CH}_2\text{P}< = 422^\circ]$ (c)

$[\text{CH}_3, 1/2 \text{>PCH}_2\text{CH}_2\text{P}<, 2 \times \text{L} = 433^\circ]$ (b)

Die Summe ist natürlich in beiden Fällen gleich²²⁾, die bessere „Verteilung“ spricht aber für **D**.

Insgesamt zeigt sich, daß das Dimethyleisen-/Dimethylcobaltkation-Komplexsystem geeignet ist, sterische Unterschiede der Liganden $2 \times \text{PMe}_3/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2/$

$\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PMe}_2/\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ deutlich zu machen²³). Nicht zu trennen sind allerdings mögliche zusätzliche elektronische Effekte durch die unterschiedlichen „Beißwinkel“.

Neben der Raumerfüllung spielt nach diesen Resultaten vermutlich auch die „Flexibilität“ der Chelatringe eine wichtige Rolle. Wir haben diesen Einfluß am Beispiel der C,H-Spaltung im Phosphaneisen(0)-System näher untersucht¹¹).

Mein Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Geräte und Arbeitsweise wurden schon früher beschrieben²⁴).

Dimethyl[methylenbis(dimethylphosphan)]bis(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (2): Zu 0.55 g $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{CoMe}_2]\text{PF}_6$ (1) (1.02 mmol) in 30 ml THF werden 0.14 g (1.03 mmol) $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ pipettiert. Man rührt 1 d bei Raumtemp., fügt 5 ml Aceton zu, filtriert und kristallisiert durch abwechselndes Erwärmen und Kühlen: orangefarbene Nadeln, 325 mg (61%), Zers. > 115°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{38}\text{CoF}_6\text{P}_5$ (522.2) Ber. C 29.90 H 7.33 Gef. C 29.53 H 7.22

Dimethyl[methylenbis(dimethylphosphan)]bis(trimethylphosphan)eisen (4): 0.95 g $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{FeMe}_2$ (3) (2.44 mmol) werden zusammen mit 0.35 g $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ (2.57 mmol) in 20 ml Pentan gelöst und 1 d stehengelassen. Dann wird filtriert, auf 5 ml eingengt und durch Kühlen auf -78°C kristallisiert: orangefarbene Kristalle, 694 mg (76%), Zers.-P. 110°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{38}\text{FeP}_4$ (374.2) Ber. C 41.73 H 10.24 Gef. C 41.65 H 10.17

Dimethyl[1,3-propandiylobis(dimethylphosphan)]bis(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (5)

a) 0.60 g 1 (1.11 mmol) in 20 ml THF werden mit 0.185 g $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ (1.13 mmol) 14 d gerührt. Nach Zusatz von 1 ml Aceton wird filtriert und durch abwechselndes Erwärmen und Kühlen kristallisiert: gelber Feststoff, 308 g (34%), Zers. > 120°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{CoF}_6\text{P}_5$ (550.3) Ber. C 32.74 H 7.69 Gef. C 32.29 H 7.48

b) 0.90 g $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{CoMe}_3$ (2.3 mmol) in 40 ml THF werden mit 0.19 g $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ (1.16 mmol), 0.27 g (1.16 mmol) $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (aus $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ und etherischer HCl) und 0.40 g NaPF_6 (2.38 mmol) 1 d gerührt, dann wird wie bei a) aufgearbeitet: gelber Feststoff, 800 mg (63%).

Bis[methylenbis(dimethylphosphan)]eisendichlorid (6): Zu 1.4 g $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$ (5.02 mmol) in 50 ml THF werden bei -40°C 1.4 g $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ (10.3 mmol) pipettiert. Man läßt auf Raumtemp. kommen. Im Verlauf von 3 h scheiden sich rote Kristalle ab, Ausb. quantitativ, Zers. > 120°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{FeP}_4$ (399.0) Ber. C 30.10 H 7.07 Gef. C 29.98 H 7.00

Dimethylbis[methylenbis(dimethylphosphan)]eisen (7): Zu 0.80 g 6 (2.0 mmol) in 40 ml Ether werden bei -78°C unter Rühren 4 ml 1 N LiCH_3 -Lösung pipettiert. Man läßt langsam auf 0°C kommen, dann wird der Ether entfernt, mit Pentan aufgenommen und filtriert. Durch Einengen und Kühlen kristallisieren gelbe Nadeln, 450 mg (63%), Zers. > 100°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{FeP}_4$ (358.2) Ber. C 40.24 H 9.57 Gef. C 40.17 H 9.53

Chloro[1,2-ethandiylobis(dimethylphosphan)]methylbis(trimethylphosphan)eisen (8): Zu 1.0 g $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeCl}_2$ (3.59 mmol) und 0.54 g $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (3.60 mmol) in 40 ml Ether werden bei

-78 °C 3.59 ml 1 N LiCH₃-Lösung pipettiert, dann wird wie bei 7 weitergearbeitet: dunkelrote Kristalle, 1.14 g (78%), Zers. > 75 °C.

C₁₃H₃₇ClFeP₄ (408.6) Ber. C 38.21 H 9.13 Gef. C 38.24 H 9.07

Chlorobis[1,2-ethandiybis(dimethylphosphan)]methyleisen (9): Ausgehend von 1.31 g (Me₃P)₂FeCl₂ (4.69 mmol) und 1.5 g Me₂PCH₂CH₂PMe₂ (10 mmol) werden analog zu 8 ebenfalls dunkelrote Kristalle, 1.6 g (84%), erhalten, Zers. > 105 °C.

C₁₃H₃₅ClFeP₄ (406.6) Ber. C 38.40 H 8.68 Gef. C 38.28 H 8.70

[1,2-Ethandiybis(dimethylphosphan)]dimethylbis(trimethylphosphan)eisen (10) und *Bis[1,2-ethandiybis(dimethylphosphan)]dimethyleisen (11)*: Es wird analog zur Darstellung von 7 gearbeitet, als Ausgangsverbindungen können (Me₃P)₂FeCl₂/Me₂PCH₂CH₂PMe₂ oder 8 bzw. (Me₃P)₂FeCl₂/Me₂PCH₂CH₂PMe₂ oder 9 dienen.

10: orangegelbe Kristalle, Ausb. 83%, Zers. > 120 °C.

C₁₄H₄₀FeP₄ (388.2) Ber. C 43.31 H 10.39 Gef. C 43.24 H 10.22

11: orangegelbe Kristalle, Ausb. 89%, Zers. > 120 °C.

C₁₄H₃₈FeP₄ (386.2) Ber. C 43.54 H 9.92 Gef. C 43.38 H 9.80

10 wird auch bei 1 : 1-Ansätzen von 3 mit Me₂PCH₂CH₂PMe₂ in THF (Reaktionszeit 8 d) erhalten (Aufarbeitung wie oben), allerdings mit anderem *cis/trans*-Verhältnis (s. Text).

[1,2-Ethandiybis(dimethylphosphan)]dimethylbis(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (12a) und *Bis[1,2-ethandiybis(dimethylphosphan)]dimethylcobalt-hexafluorophosphat (13b)*: Analog zur Darstellung von 5 (Methode a) wird ein gelber Feststoff erhalten, der sich NMR-spektroskopisch als Gemisch aus 1 (5%), 12a (30%) und 13b (65%) identifizieren läßt, das Vorliegen weiterer Produkte in geringen Mengen ist nicht völlig auszuschließen.

Chloromethylbis[1,3-propandiybis(dimethylphosphan)]eisen (14) und *Dimethylbis[1,3-propandiybis(dimethylphosphan)]eisen (15)*: Die Darstellung erfolgt entsprechend der von 9 bzw. 10 mit Me₂P[CH₂]₃PMe₂ statt Me₂P[CH₂]₂PMe₂.

14: Die Etherlösung wird filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in warmem Toluol (70 °C) gelöst, die Lösung filtriert und durch Kühlen kristallisiert: dunkelrote Kristalle, Ausb. 62%, Zers. > 110 °C.

C₁₅H₃₉ClFeP₄ (434.7) Ber. C 41.45 H 9.04 Gef. C 41.42 H 9.13

15: Die Aufarbeitung erfolgt wie bei 7: gelbe Kristalle, Ausb. 85%, Zers. > 130 °C.

C₁₆H₄₂FeP₄ (414.3) Ber. C 46.39 H 10.22 Gef. C 46.08 H 10.15

15 wird daneben auf folgenden Wegen erhalten:

Zu 1.2 g 3 (3.08 mmol) in 20 ml Pentan werden 1.3 g Me₂P[CH₂]₃PMe₂ (7.93 mmol) pipettiert. Nach 7 d bei Raumtemp. wird wie oben aufgearbeitet: Ausb. 1.1 g (86%).

Zu 0.80 g (Me₂P[CH₂]₃PMe₂)₂Fe (16)¹¹ (1.93 mmol) in 40 ml Ether werden bei 0 °C langsam 0.28 g CH₃I (1.97 mmol) in 20 ml Ether unter Rühren getropft. Man rührt 30 min bei Raumtemp., kühlt dann auf -78 °C und pipettiert 2 ml 1 N LiCH₃ zur Lösung. Das weitere Verfahren folgt der Darstellung von 7, Ausb. 0.50 g (63%).

- 1) V. Mittel.: *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **116**, 1643 (1983), vorstehend.
- 2) Ein nur spärlich charakterisierter Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Me}_2\text{Fe}$ wurde als instabil oberhalb -10°C beschrieben³⁾.
- 3) *Y. Kubo, L. S. Pu, A. Yamamoto* und *S. Ikeda*, J. Organomet. Chem. **84**, 369 (1975).
- 4) *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **110**, 2699 und 2712 (1977).
- 5) *H.-F. Klein* und *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **108**, 956 (1975).
- 6) *M. Pankowski, E. Samuel* und *M. Bigorgne*, J. Organomet. Chem. **97**, 105 (1975).
- 7) *H. H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter* und *H. Schmidbaur*, Chem. Ber. **107**, 3692 (1974); *D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts* und *Y.-H. Tsay*, ebenda **107**, 3706 (1974).
- 8) *H. H. Karsch*, Angew. Chem. **94**, 923 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 921 (1982); *H. H. Karsch*, Chem. Ber., Manuskript in Vorbereitung.
- 9) *S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English* und *J. P. Jesson*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7577 (1978).
- 10) *H. H. Karsch* und *H. Schmidbaur*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 762 (1977); *M. Fild, J. Heinze* und *W. Krüger*, Chem.-Ztg. **101**, 259 (1977).
- 11) *H. H. Karsch*, in Vorbereitung.
- 12) *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **110**, 2222 (1977); *H. H. Karsch*, Inorg. Synth. **20**, 59 (1980).
- 13) *H. H. Karsch, H.-F. Klein* und *H. Schmidbaur*, Chem. Ber. **110**, 2200 (1977); *T. V. Harris, J. W. Rathke* und *E. L. Muetterties*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6966 (1978).
- 14) *P. E. Garrou*, Chem. Rev. **81**, 229 (1981).
- 15) *J. G. Verkade*, Coord. Chem. Rev. **9**, 1 (1972).
- 16) *C. A. Tolman*, Chem. Rev. **77**, 313 (1977), und dort zit. Lit.
- 17) Als relatives Maß kann der Tolmansche Kegelwinkel¹⁶⁾ gelten: PMe_3 118; $1/2 \text{ Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ 102; $1/2 \text{ Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PMe}_2$ 107; $1/2 \text{ Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ 110; CH_3 90° .
- 18) *S. O. Grim* und *J. D. Mitchell*, Inorg. Chem. **16**, 1776 (1977).
- 19) Eine *trans*-Anordnung wird auch z. B. bei *trans*- $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Me}_2\text{Ni}^{20)}$ und bei $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Me}_3\text{Co}$, das nicht etwa *facial*, sondern *meridional* konfiguriert ist⁵⁾, angetroffen.
- 20) *H.-F. Klein* und *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **105**, 2628 (1972).
- 21) *M. di Vaira, S. Midollini* und *L. Sacconi*, Inorg. Chem. **20**, 3430 (1981).
- 22) Die großen Winkelsummen zeigen, daß die sterische Belastung in diesen Molekülen nicht zu vernachlässigen ist. Verzerrungen sollten also eine wichtige Rolle spielen, wobei schon kleine Effekte zur sterischen Entlastung entscheidend werden können.
- 23) Für Untersuchungen an (völlig verschiedenen) Komplexsystemen mit den Diphosphanliganden $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-3$) siehe z. B. Lit.¹⁶⁾.
- 24) *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **115**, 1956 (1982).

[266/82]