

Komplexe mit Phosphinomethanen und -methaniden als Liganden, VIII¹⁾

Eisen(0)-Komplexe mit Me₂PCH₂PMe₂- und Me₂P[CH₂]₃PMe₂-Liganden: C – H-Aktivierung versus Pentakoordination

Hans Heinz Karsch

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

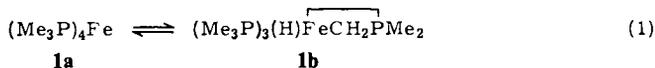
Eingegangen am 23. November 1983

Durch Reduktion von FeCl₂ mit Mg wird in Gegenwart von Me₂PCH₂PMe₂ der pentakoordinierte Eisen(0)-Komplex (Me₂PCH₂PMe₂)₂FeMe₂PCH₂PMe₂ (**5**), in Gegenwart von Me₂P[CH₂]₃PMe₂ der Hydridoisen(II)-Komplex **6b** erhalten, der durch eine reversible intramolekulare C,H-Addition im Lösungsgleichgewicht mit seinem tetrakoordinierten Eisen(0)-Isomeren (Me₂P[CH₂]₃PMe₂)₂Fe (**6a**) steht. Durch Reaktion von **6a** mit einer Reihe von kleinen Molekülen (CO, CO₂, N₂, PR₃) läßt sich das Gleichgewicht zur Eisen(0)-Stufe verschieben. **5** und **6** werden bezüglich der C,H-Aktivierung mit analogen PMe₃- und Me₂P[CH₂]₂PMe₂-Eisenkomplexen **1** und **2** verglichen.

Complexes with Phosphinomethanes and -methanides as Ligands, VIII¹⁾. – Iron(0) Complexes with Me₂PCH₂PMe₂- and Me₂P[CH₂]₃PMe₂ Ligands: C – H Activation versus Pentacoordination

By reduction of FeCl₂ with Mg in the presence of Me₂PCH₂PMe₂ the pentacoordinated iron(0) complex (Me₂PCH₂PMe₂)₂FeMe₂PCH₂PMe₂ (**5**) is obtained. In the presence of Me₂P[CH₂]₃PMe₂ the hydridoiron(II) complex **6b** is formed. In solution **6b** is in equilibrium with its tetracoordinated iron(0) isomer (Me₂P[CH₂]₃PMe₂)₂Fe (**6a**) by a reversible intramolecular C – H addition process. This equilibrium is shifted to the iron(0) form by reaction with small molecules (CO, CO₂, N₂, PR₃). **5** and **6** are compared with the analogous PMe₃- and Me₂P[CH₂]₂PMe₂ iron complexes **1** and **2** with respect to their C,H-activation.

Vor einigen Jahren stellten wir²⁾ und Muetterties et al.³⁾ einen Eisenkomplex **1b** dar, der mit dem koordinativ ungesättigten Eisen(0)-Komplex **1a** im lösungsmittel- und temperaturabhängigen Gleichgewicht steht^{1,4)} [Gl. (1)].



Ähnlich wie bei diesem ersten Beispiel einer reversiblen, *intramolekularen* Aktivierung aliphatischer C – H-Bindungen verhalten sich auch die kürzlich dargestellten homologen Ruthenium- und Osmiumkomplexe⁵⁾.

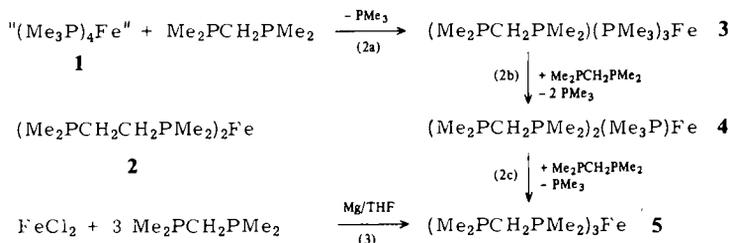
Eine ebenfalls formal ähnliche, schon früher beschriebene Reaktion im System Ru(0)/Me₂PCH₂CH₂PMe₂ erwies sich dagegen als *intermolekularer* Vorgang⁶⁾ und auch das System Fe(0)/Me₂PCH₂CH₂PMe₂ ist durch *intermolekulare* C,H-Spaltungsreaktionen gekennzeichnet⁷⁾.

Wegen der noch wachsenden Aktualität des Problems der C,H-Aktivierung⁸⁾ haben wir durch die Einbeziehung der Vier- bzw. Sechsringchelatligen $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ ^{9)/} $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ in das System Phosphan/Eisen(0) einige Ligandeigenschaften wie z. B. „Größe“, „Flexibilität“, „Beißwinkel“ und „C,H-Acidität“ variiert. Damit sollte die Bedeutung dieser möglichen Einflußgrößen auf eine C,H-Aktivierung abschätzbar werden.

Diese Größen stellen auch wichtige Parameter für die Aktivierung anderer kleiner Moleküle (z. B. N_2 , CO_2) durch ein elektronenreiches, aber koordinativ ungesättigtes Metallzentrum dar. So lassen sich z. B. tertiäre Phosphane, z. B. PMe_3 , nicht an **1**^{1,4)}, wohl aber an **2**⁷⁾ unter Bildung pentakoordinierter Phosphaneisen-Komplexe addieren.

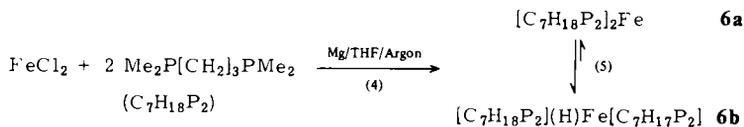
Darstellung der Komplexe

Wie bereits gezeigt, lassen sich die pentakoordinierten Komplexe **3** und **4** unter Verdrängung von PMe_3 darstellen, ohne daß eine Hydridoisen(II)-Stufe nachweisbar wäre [Gl. (2a, b)]¹⁰⁾.



Auch ohne Anwesenheit von PMe_3 wird nach Gl. (3) – analog zur Darstellung von **1** – ein pentakoordinierter Eisen(0)-Komplex **5** erhalten. In diesem braunroten Feststoff, der auch nach den Gleichungen (2a – c) zugänglich ist, wird die Pentakoordination am Eisen durch einzähnige Koordination eines der drei Diphosphinomethan-Liganden erreicht. Ansätze mit geringerem Phosphanzusatz führen nicht zu einer C – H-Spaltung wie bei **1** oder **6** (s. u.), sondern münden über eine partielle Zersetzung mit Freisetzung von Phosphan unter erheblichem Ausbeuteverlust in den Gl. (3) entsprechenden Reaktionsablauf ein.

Dagegen führt eine entsprechende Reaktion mit $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ zu einem zu **1** analogen Eisen(II)-Komplex **6** [Gl. (4)].



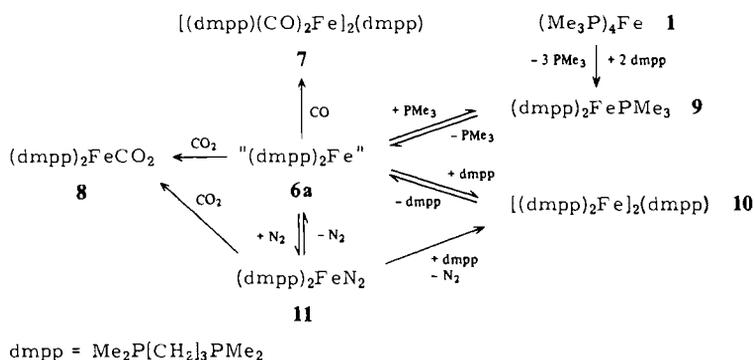
Thermisch ist **6** stabiler als **1**, es läßt sich unter Argon einige Zeit bei Raumtemperatur unzersetzt lagern.

Auf Grund der spektroskopischen (MS: M^+ , IR: $\nu(\text{Fe} - \text{H})$, NMR: Fe^1H) und präparativen Befunde steht **6b** – wie **1** – als monomerer Hydridoisen(II)-Komplex mit einem Phosphinomethanid-Liganden im Gleichgewicht mit seinem Eisen(0)-Isomeren **6a**.

Dieses Gleichgewicht liegt allerdings auch hier ganz auf der Seite der Cyclometallierungsstufe **6b**, denn **6a** lässt sich spektroskopisch nicht nachweisen. Dagegen wird das Gleichgewicht durch die Addition von kleinen Molekülen, die die Koordinationslücke in **6a** aufzufüllen vermögen, so verschoben, daß die Eisen(0)-Stufe isolierbar wird.

Dies wird bereits bei der Darstellung von **6** deutlich, wenn als Schutzgas nicht Argon, sondern N_2 verwendet wird (Schema 1).

Schema 1. Reaktionen von **6** mit N_2 , dmpp, PMe_3 , CO und CO_2



Der Distickstoffkomplex **11** ist nach spektroskopischen Befunden (s. u.) in Lösung fluktuierend. Bei tiefer Temperatur nimmt der N_2 -Ligand eine äquatoriale Position innerhalb eines trigonal-bipyramidalen Molekülgerüsts ein. Als einzige Eisen(0)- N_2 -Komplexe sind bisher nur der spärlich charakterisierte Komplex $(Ph_2P[CH_2]_2PPh_2)_2FeN_2$ ¹¹⁾, sowie der N_2 -verbrückte Komplex $\{(CO)_2[P(OMe)_3]_2Fe\}_2N_2$ ¹²⁾ beschrieben.

11 ist allerdings nicht rein zu erhalten, weil der N_2 -Ligand leicht abdissoziiert (Schema 1). Aufbewahren des braunen, in Pentan oder Benzol wie **6** sehr gut löslichen Feststoffs **11** (der ebenfalls nicht in kristalliner Form zu erhalten war) bei Raumtemperatur führt auch unter N_2 zu partieller Zersetzung. Wir machen hierfür die Tatsache verantwortlich, daß das beim Verlust von N_2 entstehende unterkoordinierte **6a** wenig stabil ist, so daß die Rückreaktion (z. T.) unterbleibt. Bei dieser Zersetzung bildet sich „freies“ $Me_2P[CH_2]_3PMe_2$, das nun seinerseits zum Auffüllen der Koordinationslücke in **6a** herangezogen werden kann. Damit läßt sich nach längerem Aufbewahren von **11** bei Raumtemperatur unter N_2 im verschlossenen Kolben (ca. 1 Woche) und anschließendem Wiederauflösen in Pentan aus der erhaltenen Lösung ein orangeroter kristalliner Feststoff **10** isolieren, der auch gezielt aus **6** und $Me_2P[CH_2]_3PMe_2$ darzustellen ist (Schema 1).

Ebenso addiert sich PMe_3 langsam an **6** unter Bildung des roten kristallinen Feststoffs **9**, der auch durch Reaktion von **1** mit $Me_2P[CH_2]_3PMe_2$ darstellbar ist (Schema 1). Dabei ist die Bildung von **10** und **9** wie die von **11** reversibel: Erwärmen der Toluollösungen dieser Komplexe setzt rasch N_2 bzw. Phosphan unter Rückbildung von **6b** frei (NMR).

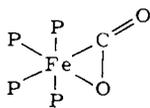
Während die Phosphanadditionen sehr langsam verlaufen (Reaktionszeit bei $+20^\circ C$ in Pentan ca. 1 Woche), ist die CO-Addition auch bei tiefer Temperatur schnell und irreversibel. Auch bei diesem in gelben Nadeln kristallisierenden, zweikernigen

Komplex **7** läßt sich im übrigen die „Pseudorotation“ bei tiefer Temperatur „einfrieren“, was z. B. bei $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ ⁴⁾ nicht gelingt.

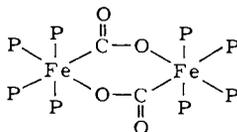
Die wesentlich erhöhte Reaktionsbereitschaft von **6** im Vergleich zu **1** (**1** reagiert z. B. nicht mit Phosphanen oder N_2) macht sich auch in der Umsetzung mit CO_2 bemerkbar: die im unpolaren Solvens wie bei **1** beobachtete Addition¹³⁾ verläuft sehr rasch (Pentan, 0°C). Der sofort ausfallende, mikrokristalline, rote Feststoff **8** ist darüber hinaus thermisch wesentlich stabiler als der entsprechende CO_2 -Komplex mit PMe_3 -Liganden.

Spektroskopische Untersuchungen

Entsprechend der kryoskopisch ermittelten Molekülmasse wird im *Massenspektrum* (EI, 70 bzw. 30 eV, $+25^\circ\text{C}$) von **6** das Auftreten des „Molekülpeaks“ als Basispeak beobachtet. Dies legt für **6** einen monomeren Bau und damit – in Analogie zu **1** – das Vorliegen einer *intramolekularen* C,H-Addition nahe. Ebenso werden bei **5**, **8** und **9** die „Molekülpeaks“ gefunden (70 eV). Demnach liegt der CO_2 -Komplex **8** vermutlich in der Form **A** vor. Wie bei $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{FeCO}_2$ ¹³⁾ ist damit die Form **B** aber nicht völlig auszuschließen.



A



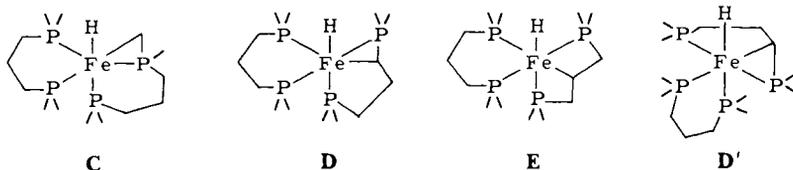
B

Die Massenspektren der verbrückten zweikernigen Komplexe **7** und **10** weisen Fragment-Ionen nach, die die Einheit $\text{Fe}-\text{PMe}_2[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2-\text{Fe}$ enthalten. Die höchste Masse im Spektrum des Distickstoffkomplexes **11** läßt sich mit $m/e = 384$ dem Komplex **6**, das entspricht einem Verlust von N_2 , zuordnen.

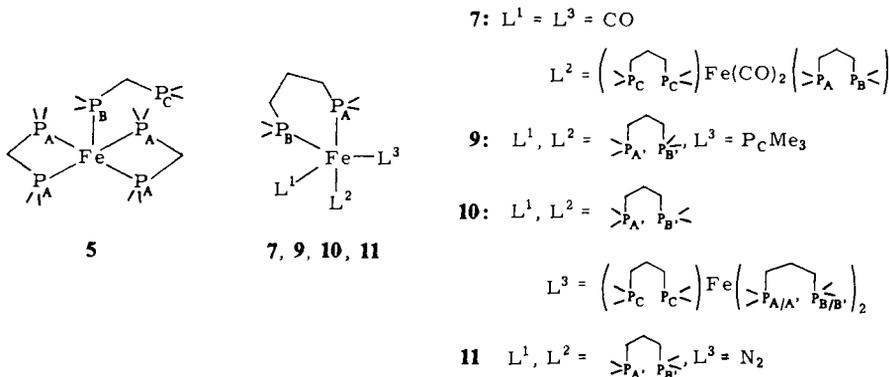
Die C,H-Spaltung unter Ausbildung einer Fe–H-Funktion bei **6** wird – in Analogie zum Komplex **1** – durch die breite intensive Fe–H-Valenzschwingungsbande (1825 cm^{-1}) im *Infrarotspektrum* nachgewiesen. Wie bei **1** sind auch hier für den dabei vermutlich gebildeten $\text{Fe}-\text{C}-\text{P}$ -Dreiring Banden zuzuordnen, die jetzt aber jeweils doppelt auftreten: $905/895$ und $473/445\text{ cm}^{-1}$. Dies könnte u. a. darauf zurückgeführt werden, daß **6** als Isomerengemisch mehrerer Cyclometallierungsprodukte vorliegt (s. u.). Im Spektrum von **5** fehlen die entsprechenden Banden. Die übrigen Banden sind dem Diphosphanliganden zuzuordnen, sie sind aber ebenso wie bei den übrigen Komplexen wenig charakteristisch und sollen hier nicht diskutiert werden. Wichtig sind dagegen die den Liganden N_2 , CO und CO_2 zuzuordnenden Banden der Komplexe **7**, **8** und **11**. Mit 1950 cm^{-1} nimmt die intensive N_2 -Valenzschwingungsbande von **11** den u. W. tiefsten Wert von Mono-(distickstoff)-Komplexen mit „end-on“ gebundenem N_2 -Liganden an, was der hohen Elektronendichte im $(\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2)_2\text{Fe}^0$ -Fragment zuzuschreiben ist. Die beiden Carbonylvalenzschwingungsbanden bei **7** (1868 st, 1804 sst) entsprechen in Lage und Intensität annähernd denen von $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ (1884 , 1823 cm^{-1})⁴⁾, was die entsprechende „lokale Symmetrie“ und damit das Vorliegen eines trigonal-bipyramidalen Grundgerüsts mit äquatorialen CO-Liganden belegt.

Ebenso stimmen die dem CO_2 -Liganden von **8** zuzuordnenden Banden ($1617, 1102, 623 \text{ cm}^{-1}$) mit denen von $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{FeCO}_2$ ($1620, 1108, 612 \text{ cm}^{-1}$)¹³ nahezu überein und belegen so das gemeinsame Strukturprinzip.

Die *NMR-Spektren* der beschriebenen Verbindungen sind infolge der für niederwertige Phosphaneisen-Komplexe typischen Verbreiterungen nicht immer aussagekräftig. Dies gilt insbesondere für die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der CO- bzw. CO_2 -freien Komplexe. Diese Verbreiterungen sind offensichtlich auf Kontakt mit paramagnetischen Verunreinigungen zurückzuführen, denn es sind hiervon bevorzugt die $^1\text{H-Kerne}$ in der „Peripherie“ der Moleküle, also die PCH_3 - und PCH_2 -Resonanzen, betroffen. Dagegen ergeben z. B. die $^{31}\text{P-Kerne}$ und auch die $\text{Fe}-^1\text{H-Kerne}$ von **6b** genügend scharfe Resonanzlinien. Letztere werden bei ^{31}P -Entkopplung durch zwei Singulettssignale ($\delta\text{FeH} = -15.2, -14.0; 7:1$) repräsentiert. Da das intensitätsschwächere dieser Signale auch nach Addition von PMe_3 erhalten bleibt, nehmen wir an, daß es sich dabei um eine Verunreinigung, wahrscheinlich $(\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2)_2\text{FeH}_2$ handelt. Unabhängig davon sichert die dddd-Struktur des intensiveren Signals das Vorliegen einer zu **1b** analogen Anordnung (d. h. *cis*-Stellung von H und C). Eine nähere Festlegung bezüglich der Struktur von **6** ist nicht möglich. Denkbar sind grundsätzlich drei verschiedene C-H-Spaltungsprodukte (**C, D, E**), je nachdem, ob eine CH_3 - oder eine CH_2 -Gruppe metalliert wird.



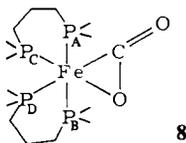
Eine Klärung ist auch nicht durch das $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ möglich, das außerordentlich linienreich ist, sich aber infolge Verbreiterungen nicht analysieren läßt. Wir bevorzugen auf Grund der Analogie zu anderen von uns dargestellten und strukturell gesicherten Komplexe mit Sechsringchelatligen Liganden¹⁴ die Anordnung **D** mit einem Fünf-/Dreiring-Bicyclus, wobei (wie auch bei **C** und **E**) isomere Konformationen (**D/D'**) zwar denkbar, wegen der zu erwartenden Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie wahrscheinlich aber ohne Bedeutung sind (vgl. Lit.¹⁴).



Kopplungen $^2J(\text{PFeP})$ sind bei Pentakis(phosphan)eisen(0)-Komplexen entweder klein oder gar nicht zu beobachten^{7,10)}. Dies trifft auch bei **5**, **9** und **10** zu. Die weitgehend temperaturunabhängigen ^{31}P -NMR-Spektren dieser Komplexe (**5**: $A_4\text{BM}$ -; **9**, **10**: $A_4\text{B}$ -Spinsystem) lassen keinen sicheren Schluß zu, ob entweder starre, tetragonal-pyramidale oder fluktuierende Komplexe mit trigonal-bipyramidaler Geometrie (TBP) vorliegen. Ersteres ist wegen der starren Vierringe und in Analogie zu **3** und **4**¹⁰⁾ für **5** sehr wahrscheinlich, während die flexibleren Sechsringe bei **7**, **9**, **10** und **11** ein fluktuierendes Verhalten ermöglichen sollten. Dies läßt sich bei **7** und **11** tatsächlich nachweisen.

Das Singulettsignal der ^{31}P -Kerne des Distickstoffkomplexes **11** (A_4 -Spinsystem) wird beim Abkühlen breiter, um bei -50°C praktisch ganz zu verschwinden. Bei -70°C werden zwei neue, allerdings breite Signale ohne Feinstruktur beobachtet, die wir einem unaufgelösten $AA'BB'$ -Spinsystem zuordnen. Dies entspricht einer TBP-Geometrie mit äquatorialem N_2 -Ligand ($\Delta G_{-50^\circ\text{C}}^\ddagger = 9.3 \text{ kcal/mol}$). Ein solches „Einfrühen“ einer Pseudorotation bei N_2 -Komplexen wurde u. W. bisher nicht beschrieben.

Noch tiefer als bei **11** muß beim verbrückten zweikernigen Dicarboxylkomplex **7** gekühlt werden, um die Grundzustandskonformation im ^{31}P -NMR-Spektrum ($+20^\circ\text{C}$: $A_2\text{B}$ -, -100°C : ABC -Spinsystem) festzulegen: auch hier „verschwindet“ das Dublettensignal von P_A/P_B (die Zuordnung von P_A und P_B ist wie bei **11** prinzipiell willkürlich), jetzt bei -75°C . Bei -100°C treten zwei neue Multipletts auf, deren Kopplungsbeziehungen sich infolge Verbreiterungen nur angenähert angeben lassen. Interessanterweise bleibt hiervon die chemische Verschiebung für den P_C -Kern fast unberührt (die ursprüngliche Triplettaufspaltung ändert sich allerdings). Eine Drehung des Chelatsechsrings unter Vertauschung der axialen und äquatorialen Position der Phosphoratomate ($\Delta G_{-75^\circ\text{C}}^\ddagger = 8.3 \text{ kcal/mol}$) entsprechend einer Turnstile-Rotation am TBP-Gerüst¹⁵⁾ ist mit dieser Beobachtung im Einklang.



Das ^{31}P -NMR-Spektrum des CO_2 -Komplexes **8** unterscheidet sich von dem des schon früher beschriebenen Komplexes $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{FeCO}_2$ ¹³⁾ deshalb signifikant, weil jetzt infolge der Chelatliganden alle vier P-Kerne inäquivalent sind. Die einem ABCD-Spinsystem entsprechenden vier Multiplettsignale sind mit dem gerechneten Spektrum in guter Übereinstimmung (s. Abb. 1), die Daten passen auch gut zu denen von $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{FeCO}_2$. Die Ligandanordnung bedingt gleichzeitig die magnetische Inäquivalenz aller 8 PCH_3 -Gruppen. Tatsächlich sind alle acht Signale als (verbreiterte) Dublettresonanzen im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten, wobei durch selektive $\{^{31}\text{P}\}$ -Entkopplung die jeweilige Zuordnung möglich ist. Dabei ist festzustellen, daß die Verschiebungen der beiden Methylgruppen an P_C am meisten voneinander differieren ($\Delta\delta = 1.16$) und sich alle anderen PCH_3 -Verschiebungen innerhalb der hierdurch festgelegten „Extrem“-Werte bewegen. Dies ist mit der angegebenen Struktur und der getroffenen Zuordnung in vollem Einklang: der Einfluß des exocyclischen Carbonylsauerstoffs wirkt sich auf die beiden P_CCH_3 -Gruppen am deutlichsten unterschiedlich aus.

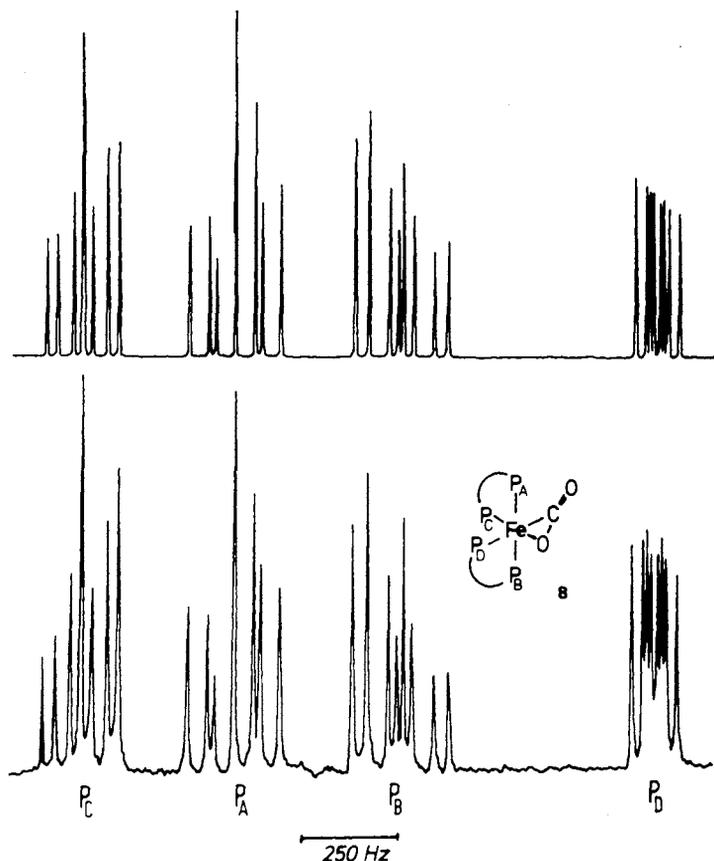


Abb. 1. Unten: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2)_2\text{FeCO}_2$ (**8**) in Toluol, -35°C (36.43 MHz). – Oben: Berechnetes Spektrum für ein ABCD-Spinsystem mit den Werten: $\delta\text{P}_\text{A} = +28.72$, $\delta\text{P}_\text{B} = +18.49$, $\delta\text{P}_\text{C} = +38.13$, $\delta\text{P}_\text{D} = +2.7$, $J(\text{AB}) = 99.92$, $J(\text{AC}) = 57.72$, $J(\text{AD}) = 43.25$, $J(\text{BC}) = 85.91$, $J(\text{BD}) = 33.17$, $J(\text{CD}) = 23.08$ Hz

Diskussion der Ergebnisse

Die Einbeziehung von $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ in das System Phosphan/Eisen(0) erlaubt eine kritische Überprüfung der für die Aktivierung von kleinen Molekülen bzw. C–H-Bindungen wichtigen Parameter. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ bildet in dieser Reihe insofern eine Ausnahme, als nur koordinativ gesättigte Pentakis(phosphan)eisen(0)-Komplexe gebildet werden¹⁷⁾. Die Tendenz, die Koordinationszahl 5 zu erreichen, nimmt klar mit der Größe der Liganden ab¹⁹⁾. Während mit CO alle Komplexe irreversibel reagieren, ist mit tertiären Phosphanen die Bildung pentakoordinierter Komplexe nur in den Systemen $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PMe}_2/\text{Fe}(0)$ ⁷⁾ und $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2/\text{Fe}(0)$ irreversibel.

Tab. 1. Reaktivität des Systems Phosphan/Eisen(0) in Abhängigkeit vom Phosphan

Phosphan	TCA ^{a)}	CO	N ₂	R ₃ P	C – H-Spaltung
PMe ₃	118°	+	–	–	intramolekular
Me ₂ P[CH ₂] ₃ PMe ₂	110°	+	(+)	(+)	intramolekular
Me ₂ P[CH ₂] ₂ PMe ₂ ⁷⁾	107°	+	–	+	intermolekular
Me ₂ PCH ₂ PMe ₂	103°	+ ^{b)}	– ^{b)}	+ ^{b)}	– ^{b)}

a) Tolmanscher Kegelwinkel¹⁶⁾. – b) Kein Eisen(0)-Komplex der KZ 4 im Gleichgewicht.

Diese koordinativ gesättigten Komplexe zeigen keine Tendenz zur C – H-Spaltung mehr, d. h. eine Koordinationslücke ist hierfür eine wesentliche Voraussetzung. (Bei **6** ist die Phosphanaddition in ausreichendem Maße reversibel, s. o., und somit kann eine C – H-Spaltung weiterhin ablaufen.) Die Tatsache, daß bei den Me₂PCH₂PMe₂-Komplexen, trotz der erhöhten Acidität der Methylenprotonen²⁰⁾, keine C – H-Aktivierung zu beobachten ist, macht im übrigen deutlich, daß die Acidität der C – H-Bindung bzw. die Stabilität des Carbanions höchstens einen untergeordneten Gesichtspunkt darstellt. Hierzu paßt auch, daß sich das auf einem Umweg darstellbare (Me₃P)₃(H)Fe-(Me₂PCHPMe₂) spontan zum pentakoordinierten Eisen(0)-Komplex (Me₃P)₃-(Me₂PCH₂PMe₂)Fe (**3**) umlagert^{1,10)}.

Weiterhin fällt auf, daß nur mit Me₂P[CH₂]₃PMe₂ als Ligand ein N₂-Komplex gebildet wird. Wir führen dies darauf zurück, daß bei noch ausreichend kleiner Ligandgröße die Flexibilität des 6-Ring-Chelatliganden eine Art „Umhüllung“ des N₂-Liganden zuläßt. Diese Flexibilität ist offensichtlich auch die notwendige Voraussetzung, um eine zu spaltende C – H-Bindung auf intramolekularem Weg nahe genug an das Metallzentrum heranzuführen. Der wesentlich starrere Fünfring des Me₂P[CH₂]₂PMe₂-Liganden erlaubt dies offensichtlich nicht mehr, so daß eine C,H-Spaltung nur noch intermolekular erfolgen kann.

Gleichzeitig ist die Annäherung eines weiteren Moleküls für eine intermolekulare C,H-Spaltung bei den Komplexen mit den raumerfüllenderen Liganden PMe₃ und Me₂P[CH₂]₃PMe₂ erschwert, d. h. je sperriger die Liganden, desto begünstigter ist eine intramolekulare C,H-Spaltung.

Es liegen keinerlei Hinweise vor, daß **1** oder **6** intermolekulare C,H-Spaltungen bewirken. Im Gegensatz zum Me₂P[CH₂]₂PMe₂-Komplex **2**⁷⁾ wird z. B. in C₆D₆ oder C₆D₅CD₃ kein H/D-Austausch beobachtet. [(CD₃)₃P]₄Fe⁴⁾ zeigt in Pentan oder Cyclohexan ebenfalls keinen H/D-Austausch und (in Gegenwart von P(CH₃)₃) auch keine intermolekulare C – D- bzw. C – H-Spaltung über phosphinomethylverbrückte Dimere⁴⁾, im Gegensatz zum System Ru/Me₂P[CH₂]₂PMe₂⁶⁾.

Eine intramolekulare C,H-Spaltung ist – unabhängig davon, ob im resultierenden M – C – P-Dreiringsystem eine hohe Ringspannung vorliegt – nur über beträchtliche Winkeldeformationen zu erreichen. Möglicherweise ist dies der Grund, warum in Fällen, bei denen sowohl eine intra- wie auch eine intermolekulare C,H-Spaltung möglich ist, letztere trotz Entropieverlust, dann begünstigt sind, wenn solche Winkeldeformationen anzunehmen sind. Nur bei genügend großer sterischer Hinderung ist die intramolekulare C,H-Spaltung begünstigt. Diesem Gesichtspunkt könnte im Rahmen

der derzeitigen aktuellen Diskussion – s. z. B. Lit.⁸⁾ – weitreichende allgemeine Bedeutung zukommen^{21,22)}.

Ob eine hohe Elektronendichte am komplexen Metallzentrum für eine C–H-Aktivierung notwendig ist, ist nicht unumstritten⁸⁾.

In der isoelektronischen Reihe



nimmt die Elektronendichte von links nach rechts ab. Auch tagelanges Erhitzen von THF-Lösungen der Komplexe $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Co}]\text{PF}_6$ bzw. $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{NiCl}_2$ mit PMe_3 führt zu keiner erkennbaren C,H-Aktivierung. Zumindest in diesem System ist hierfür also eine ausreichend hohe Elektronendichte eine notwendige Voraussetzung. Dies entspricht den Erwartungen bei einer – zumindest formalen – Oxidation des Metallzentrums und deckt offensichtlich auch die überwiegende Zahl der bisherigen experimentellen Befunde ab.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. Ch. Zybill schulde ich für die Computersimulation des ABCD-Spinsystems von Komplex 11 Dank, Frau B. Stöckl für die Mithilfe bei den Laborarbeiten und der Manuskripterstellung.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden, wenn nicht anders vermerkt, in sorgfältig gereinigten und getrockneten Glasgefäßen unter gereinigtem Argon und in absolutierten Lösungsmitteln mit wasserfreien, gereinigten Chemikalien durchgeführt.

NMR-Spektren: Bruker HX 90- und Jeol-C 60 HL-Gerät, TMS intern bzw. H_3PO_4 extern. Tieftemperaturmessungen sind mit einem Fehler von $\pm 5^\circ\text{C}$ behaftet, wobei sich die chemischen Verschiebungen auf die Standards bei normaler Meßtemperatur ($+30^\circ\text{C}$) beziehen. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 577-Spektrometer, Nujolverreibungen zwischen CsI-Scheiben. – Massenspektren: Varian MAT 311 A, (EI, 70 eV, $+25^\circ\text{C}$). – Mikroanalysen: von Herrn M. Barth und Fräulein U. Graf am hiesigen Institut durchgeführt. Beim Erwärmen zeigen alle Verbindungen vor dem Erreichen des Schmelzpunktes Zersetzungserscheinungen, die stark von der Aufheizgeschwindigkeit (ca. $3^\circ\text{C}/\text{min}$) abhängen. Die diesbezüglichen Angaben sind deshalb nur als Richtwerte zu betrachten.

Tris(methylenbis(dimethylphosphan))eisen (5)

a) Über eine Lösung von 1.0 g $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Fe}$ (2.8 mmol) in 5.0 g $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ (36.8 mmol) wird 1 Woche bei 120°C ein schwacher Argonstrom geleitet. Dann werden i. Vak. die flüchtigen Bestandteile entfernt. Durch Lösen des braunroten Rückstands in Pentan, Filtrieren der Lösung und erneutes Trockenziehen i. Vak. lassen sich Verunreinigungen und hartnäckig festgehaltenes $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ entfernen: man erhält einen braunroten, etwas schmierigen Feststoff. Ausb. 1.1 g (85 %).

b) Die Arbeitsweise ist analog zur beschriebenen Synthese von $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Fe}^{4,13b)}$. Typischer Ansatz: 400 mg FeCl_2 (3.16 mmol), 1.3 g $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ (9.56 mmol). Ausb. 1.1 g (75 %). Geringere Mengen an Ligand reduzieren die Ausbeute beträchtlich. Braunroter Feststoff, Zers. $>120^\circ\text{C}$. – MS: $m/e = 464 (M^+)$, 328 ($M^+ - \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -80°C): $P_A \delta = -12.06 \text{ d}$, $P_B +18.84 \text{ dd}$, $P_C -61.06 \text{ d}$ [$^2J(P_A P_B) = 6.1$, $^2J(P_A P_A) = 0$, $^2J(P_B P_C) = 27.5 \text{ Hz}$].

$\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{FeP}_6$ (464.2) Ber. C 38.81 H 9.12 Fe 12.03 Gef. C 38.66 H 8.98 Fe 11.72

Bis[1,3-propandiylbis(dimethylphosphan)]eisen (6): Die Darstellung entspricht wieder der von $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Fe}^{19}$. Typischer Ansatz: 500 mg FeCl_2 (3.94 mmol), 1.3 g $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ (7.93 mmol). – Ausb. 1.6 g (99%), gelborangefarbener Feststoff, Zers. $>110^\circ\text{C}$. – $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{FeP}_4$ (384.2): Molmasse 322 (kryoskop., Benzol). – MS: $m/e = 384$ (M^+). – IR: 1825 m (br) (Fe–H); 903 st, 890 st, 470 m, 440 cm^{-1} m (Fe–C–P). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol, -10°C): $\text{PCH}_3 \delta = 1.15$ m (br); $\text{FeCH} - 0.60$ m (br); $\text{FeH} - 15.23$ dddd [$_{\text{trans}}^2J(\text{PFeH}) = 15$, $_{\text{cis}}^2J(\text{PFeH}) = 54, 60, 72$ Hz]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: s. Text.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{FeP}_4$ (384.2) Ber. C 43.77 H 9.45 Fe 14.54 Gef. C 43.48 H 9.38 Fe 14.27

Wird bei der Darstellung von **6** Stickstoff als Schutzgas anstelle von Argon verwendet, so wird ein brauner Feststoff isoliert, der je nach Dauer und Temperatur des Trocknungsvorgangs 50–70% ($\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2)_2\text{FeN}_2$ (**11**) (Rest **6**) enthält (^{31}P -NMR). – MS: $m/e = 384$ ($\text{M}^+ - \text{N}_2$). – IR: 1950 cm^{-1} ($\text{N} \equiv \text{N}$). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol): $+30^\circ\text{C}$: $\text{P}_{\text{A/B}} \delta = +15.91$ s; -70°C : $\text{P}_\text{A} + 32.5$ m (br), $\text{P}_\text{B} - 0.30$ m (br).

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{FeN}_2\text{P}_4$ (412.2) Ber. C 40.79 H 8.80 N 6.80 Gef. C 41.36 H 8.98 N 3.70

Eine N_2 -gesättigte Lösung von **6** in Toluol enthält ca. 90% **11** (^{31}P -NMR).

Pentakis[1,3-propandiylbis(dimethylphosphan)]dieisen (10)

a) Längeres Aufbewahren von **11** unter N_2 im verschlossenen Kolben bei Raumtemp. mit anschließendem Lösen in Pentan, Filtrieren und Kühlen liefert orangerote Kristalle.

b) 500 mg **6** (1.30 mmol) in 70 ml Pentan werden mit 120 mg $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ (0.73 mmol) in 30 ml Pentan versetzt. Nach 7 d bei $+25^\circ\text{C}$ wird filtriert. Durch Kühlen kristallisieren orangerote Kristalle, die sich durch Einengen der Mutterlauge und erneutes Kühlen auf 500 mg (82%) vermehren lassen. Zers. $>85^\circ\text{C}$. – MS: $m/e = 384$ [$(\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2)_2\text{Fe}$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, 20°C): $\text{P}_\text{A} \delta = +12.06$ s; $\text{P}_\text{B} + 10.22$ s.

$\text{C}_{35}\text{H}_{90}\text{Fe}_2\text{P}_{10}$ (932.5) Ber. C 45.08 H 9.73 Fe 11.98 Gef. C 45.21 H 9.82 Fe 11.63

Bis[1,3-propandiylbis(dimethylphosphan)](trimethylphosphan)eisen (9)

a) Analoges Arbeiten wie bei **10**, Methode b), liefert dunkelrote Kristalle, Ausb. 87%, die bei 10^{-2} Torr/ 0°C 30 min getrocknet werden.

b) Zu 1.0 g $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Fe}$ (2.78 mmol) in 40 ml Pentan werden 900 mg $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$ (5.49 mmol) pipettiert. Nach 7 Tagen bei Raumtemp. wird wie bei a) aufgearbeitet. Ausb. 1.0 g (78%), Zers. $>80^\circ\text{C}$. – MS: $m/e = 460$ (M^+). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, $+30^\circ\text{C}$): $\text{P}_\text{A} \delta = 13.65$ s; $\text{P}_\text{B} - 2.34$ s; (bei -90°C : unverändert).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{FeP}_5$ (460.3) Ber. C 44.36 H 9.85 Fe 12.13 Gef. C 44.08 H 9.67 Fe 11.78

μ -[1,3-Propandiylbis(dimethylphosphan)]-bis[dicarbonyl[1,3-propandiylbis(dimethylphosphan)]-eisen] (**7**): 800 mg **6** (2.20 mmol) in 50 ml Pentan werden bei -50°C einer CO -Atmosphäre (760 Torr) ausgesetzt. Dabei wird die Lösung langsam auf $+15^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach 15 min wird das CO durch Argon ersetzt, die gelbe Lösung filtriert und gekühlt. Es kristallisieren hellgelbe Nadeln, die 10 h bei $30^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr getrocknet werden. Ausb. 580 mg (74%), Zers. $>128^\circ\text{C}$. – MS: $m/e = 524$ [$\text{M}^+ - \text{CO}$, $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PMe}_2$]. – IR: 1868 st, 1804 cm^{-1} sst (CO). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol, $+25^\circ\text{C}$): $\text{P}_{\text{A/A}'}\text{CH}_3 \delta = 1.20$, t' ($N = 7.5$), $\text{P}_\text{B}\text{CH}_3$ 1.45 d (8.4 Hz), CH_2 1.93 bis 0.68 m. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $+25^\circ\text{C}$: $\text{P}_{\text{A/A}'} \delta = +17.97$ d, $\text{P}_\text{B} = +44.72$ t ($J(\text{PP}) = 12.2$ Hz); -100°C : $\text{P}_\text{A} + 35.65$ m, $\text{P}_{\text{A}'} 0.06$ m, $\text{P}_\text{B} + 46.43$ m [$J(\text{P}_\text{A}\text{P}_{\text{A}'})) \approx 55$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) \approx 43$, $J(\text{P}_{\text{A}'}\text{P}_\text{B}) \approx 10$ Hz].

$\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}_6$ (716.2) Ber. C 41.92 H 7.60 Fe 15.59 Gef. C 41.53 H 7.33 Fe 15.17

(Carboxylato-C,O)bis[1,3-propandiylbis(dimethylphosphan)]eisen (**8**): 1.2 g **6** (3.13 mmol) (oder ein entsprechendes Gemisch aus **6** und **11**) in 60 ml Pentan werden bei 0°C einer CO_2 -

Atmosphäre ausgesetzt. Nach 30 min wird vom ausgefallenen orangeroten Niederschlag dekantiert. Nach 1 h Trocknen bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr Ausb. 1.0 g (75%), Zers. $>92^{\circ}\text{C}$. – MS: $m/e = 428$ (M^+). – IR: 1617 st, 1102 st, 623 cm^{-1} st (CO_2). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ Toluol, $+30^{\circ}\text{C}$): $\text{P}_\text{A}\text{CH}_3$ $\delta = 1.34\text{ d}$ (6.8)/ 1.30 d (6.8); $\text{P}_\text{B}\text{CH}_3$ 0.92 d (7.2)/ 0.87 d (7.5); $\text{P}_\text{C}\text{CH}_3$ 1.66 d (7.5)/ 0.50 d (6.5); $\text{P}_\text{D}\text{CH}_3$ 1.34 d (5.4)/ 1.07 d (4.5). – $^{31}\text{P-NMR}$: s. Abb. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{FeO}_2\text{P}_4$ (428.2) Ber. C 42.08 H 8.47 Fe 13.04 Gef. C 41.77 H 8.35 Fe 12.69

- ¹⁾ VII. Mitteil.: *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **117**, 783 (1984).
- ²⁾ *H. H. Karsch, H.-F. Klein* und *H. Schmidbaur*, Angew. Chem. **87**, 630 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 637 (1975).
- ³⁾ *J. W. Rathke* und *E. L. Muetterties*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3272 (1975).
- ⁴⁾ *H. H. Karsch, H.-F. Klein* und *H. Schmidbaur*, Chem. Ber. **110**, 2200 (1977).
- ⁵⁾ ^{5a)} *H. Werner* und *R. Werner*, J. Organomet. Chem. **209**, C60 (1981). – ^{5b)} *H. Werner* und *J. Gotzig*, Organometallics **2**, 547 (1983).
- ⁶⁾ ^{6a)} *J. Chatt* und *J. M. Davidson*, J. Chem. Soc. **1965**, 843. – ^{6b)} *F. A. Cotton, B. A. Frenz* und *D. L. Hunter*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 755.
- ⁷⁾ *C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English* und *J. P. Jesson*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4080 und 7577 (1978); **101**, 1742 (1979).
- ⁸⁾ Siehe z. B. *A. H. Janowicz* und *R. Bergman*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3929 (1983), und dort zit. Lit.
- ⁹⁾ *H. H. Karsch* und *H. Schmidbaur*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 762 (1977).
- ¹⁰⁾ ^{10a)} *H. H. Karsch*, Angew. Chem. **94**, 322 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 311 (1982). – ^{10b)} *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **116**, 1643 (1983).
- ¹¹⁾ *R. A. Cable, M. Green, R. E. Mackenzie, P. L. Timms* und *T. W. Turney*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 270.
- ¹²⁾ *H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. v. Seyerl* und *L. Zsolnai*, Chem. Ber. **114**, 2754 (1981).
- ¹³⁾ ^{13a)} *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **110**, 2213 (1977). – ^{13b)} *H. H. Karsch*, Inorg. Synth. **20**, 69 (1980); s. zum Vergleich *W. Beck, K. Raab, U. Nagel* und *M. Steinmann*, Angew. Chem. **94**, 556 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 526 (1982).
- ¹⁴⁾ ^{14a)} *H. H. Karsch* und *D. Neugebauer*, Angew. Chem. **94**, 322 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 312 (1982). – ^{14b)} *H. H. Karsch, A. Appelt, J. Riede* und *D. Neugebauer*, in Vorbereitung.
- ¹⁵⁾ *P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusack, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez* und *I. Ugi*, Angew. Chem. **83**, 691 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 687 (1971).
- ¹⁶⁾ *C. A. Tolman*, Chem. Rev. **77**, 313 (1977).
- ¹⁷⁾ Das unterschiedliche Verhalten der $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ - und $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PMe}_2$ -Komplexsysteme beruht allerdings im wesentlichen auf den unterschiedlichen präparativen Bedingungen. Bei der Reduktion von $\text{Me}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PMe}_2/\text{FeCl}_2$ mit Magnesium in THF erhielten wir wie im System $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2/\text{FeCl}_2$ nur die schon von *Tolman* et al. beschriebenen pentakoordinierten Komplexe⁷⁾, eine C–H-Spaltung war nicht nachweisbar¹⁸⁾.
- ¹⁸⁾ *H. H. Karsch*, unveröffentlicht.
- ¹⁹⁾ In elektronischer Hinsicht sollten die untersuchten Phosphanliganden kaum Unterschiede aufweisen: *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **116**, 1643, 1668 (1983).
- ²⁰⁾ *H. H. Karsch*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1178 (1979).
- ²¹⁾ Siehe hierzu auch: *J. K. Hoyano* und *W. A. G. Graham*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3723 (1982); *W. D. Jones* und *F. J. Feher*, Organometallics **2**, 562 (1983).
- ²²⁾ Die zur C–H-Spaltung notwendige räumliche Nähe von Metallatom und C–H-Bindung ist in der Literatur bisher mit dem eher statischen Begriff „proximity“ (Nähe) beschrieben²³⁾. Wir bevorzugen auf Grund der genannten Überlegungen den Begriff „approach ability“ (Möglichkeit zur Annäherung), der den dynamischen Prozessen eher Rechnung trägt. In einigen Fällen könnten diese beiden Gesichtspunkte aber auch getrennt wirksam werden.
- ²³⁾ *G. W. Parshall*, Catalysis (London) **1**, 335 (1977); *G. W. Parshall*, Homogeneous Catalysis, Wiley Interscience, New York 1980.