

# Oxidative Addition an tetrakoordinierte Eisenfragmente

Reiner Birk<sup>a</sup>, Heinz Berke<sup>\*)\*\*</sup>, Gottfried Huttner<sup>b</sup> und Laszlo Zsolnai<sup>b</sup>

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz<sup>a</sup>,  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg<sup>b</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 15. März 1988

Die Synthese von Phosphordonor-substituierten  $\eta^2$ -Acyl-Komplexen vom Typ  $(OC)_2IL_2Fe(\eta^2-COR)$ , 3–5 [L = P(OMe)<sub>3</sub>, **a**; L = P(OiPr)<sub>3</sub>, **b**; L = PEt<sub>3</sub>, **c**; R = *i*Pr, **3**; R = *n*Pr, **4**; R = Et, **5**] über oxidative Additionsreaktionen von Alkyljodiden mit Stickstoffkomplexen  $\mu-N_2[(OC)_2L_2Fe]_2$  [L = P(OMe)<sub>3</sub>, **2a**; L = P(OiPr)<sub>3</sub>, **2b**; L = PEt<sub>3</sub>, **2c**] wird beschrieben. In vergleichbarer Weise lassen sich Methyljodo-Systeme  $(OC)_2L_2Fe(I)CH_3$  [L = P(OMe)<sub>3</sub>, **6a**; L = P(OiPr)<sub>3</sub>, **6b**; L = PEt<sub>3</sub>, **6c**] erhalten. 3–6 reagieren mit CO zu Komplexen des Typs  $(OC)_2IL_2Fe(\eta^1-COR)$  [L = P(OMe)<sub>3</sub>, R = *i*Pr, **7a**; L = PEt<sub>3</sub>, R = *i*Pr, **7b**; L = P(OMe)<sub>3</sub>, R = Me, **8a**; L = PEt<sub>3</sub>, R = Me, **8b**]. Ausgehend von **2b** und **2c** wurden ein Benzoatohydro-Komplex  $(OC)_2(Et_3P)_2Fe(H)O_2CPh$ , **9**, und eine Hydridoiodo-Verbindung  $(OC)_2[(iPrO)_3P]_2Fe(H)I$ , **10**, durch oxidative Addition dargestellt.

Die Darstellung und die chemischen Eigenschaften von  $\eta^2$ -Acyl-Komplexen waren in den letzten Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen<sup>1–11</sup>. Dieses Interesse stand u.a. im Zusammenhang mit der vermuteten Rolle als besonders stabilisierte Zwischenstufen in der Metall-katalysierten Hydrierung von Kohlenmonoxid<sup>12–15</sup>. Die meisten der bis heute dargestellten  $\eta^2$ -Formyl- und  $\eta^2$ -Acyl-Komplexe leiten sich von oxophilen Metallzentren, z.B. von frühen Übergangsmetallen, besonders von denjenigen der IV. Nebengruppe oder von Lanthanoiden und Actinoiden in der Oxidationsstufe +IV, ab<sup>9–11</sup>. Mit anderen Zentralmetallen als solchen aus der IV. Nebengruppe oder aus dem f-Block wurden bisher nur selten  $\eta^2$ -Acyl-Komplexe isoliert<sup>16–19</sup>.

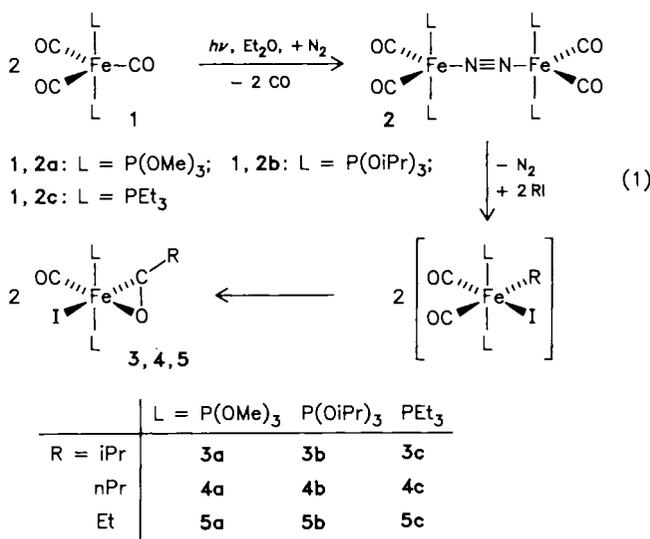
In einer Kurzmitteilung konnten wir berichten, daß durch oxidative Addition von Alkyljodiden an  $Fe(CO)_2L_2$ -Fragmente mit einer anschließenden Wanderung des Alkylrestes auf koordiniertes CO  $\eta^2$ -Acyl-Komplexe gebildet werden<sup>20</sup>. Der Gegenstand dieser Arbeit ist eine ausführliche Beschreibung dieser Untersuchungen und der Reaktionen solcher Spezies. Für den Zugang zu derartigen  $\eta^2$ -Acyleisen-Komplexen wurden  $\mu^2$ -Distickstoffkomplexe als Quelle für  $Fe(CO)_2L_2$ -Fragmente verwendet.

## Resultate und Diskussion

Nach Gl. (1) können  $\mu^2-N_2[Fe(CO)_2L_2]_2$ -Verbindungen durch Bestrahlen der entsprechend substituierten  $Fe(CO)_3L_2$ -Komplexe bei  $-70^\circ C$  unter  $N_2$  erhalten werden.

## Oxidative Addition to Tetracoordinated Iron Fragments

Phosphorus-donor-substituted  $\eta^2$ -acyl complexes of the type  $(OC)_2IL_2Fe(\eta^2-COR)$ , 3–5 [L = P(OMe)<sub>3</sub>, **a**; L = P(OiPr)<sub>3</sub>, **b**; L = PEt<sub>3</sub>, **c**; R = *i*Pr, **3**; R = *n*Pr, **4**; R = Et, **5**] have been synthesized by oxidative addition reactions of alkyl iodides with nitrogen complexes  $\mu-N_2[(OC)_2L_2Fe]_2$  [L = P(OMe)<sub>3</sub>, **2a**; L = P(OiPr)<sub>3</sub>, **2b**; L = PEt<sub>3</sub>, **2c**]. In a comparable manner, methyl iodo systems  $(OC)_2L_2Fe(I)CH_3$  [L = P(OMe)<sub>3</sub>, **6a**; L = P(OiPr)<sub>3</sub>, **6b**; L = PEt<sub>3</sub>, **6c**] are obtained. 3–6 react with CO to yield complexes of the type  $(OC)_2IL_2Fe(\eta^1-COR)$  [L = P(OMe)<sub>3</sub>, R = *i*Pr, **7a**; L = PEt<sub>3</sub>, R = *i*Pr, **7b**; L = P(OMe)<sub>3</sub>, R = Me, **8a**; L = PEt<sub>3</sub>, R = Me, **8b**]. Starting from **2b** and **2c** a benzoatohydro complex  $(OC)_2(Et_3P)_2Fe(H)O_2CPh$ , **9**, and a hydridoiodo compound  $(OC)_2[(iPrO)_3P]_2Fe(H)I$ , **10**, were isolated.



Durch Umsetzen der  $\mu^2$ -Distickstoffkomplexe **2** mit Alkyljodiden R-I (R = *i*Pr, *n*Pr, Et) bei Raumtemp. erhält man tief rotbraune Lösungen [Gl. (1)], aus denen 3–5, je nach Derivat, in Ausbeuten um 90% erhalten werden. Die Konstitutionen der nach Gl. (1) erhaltenen Verbindungen **3** lassen sich auf spektroskopischem Wege ableiten. Das IR-Spektrum weist für **3a**–**3c** eine breite Bande bei  $1586\text{ cm}^{-1}$ , in dem für  $\eta^2$ -gebundene Acyl-Reste zu erwartenden Bereich, auf (s. Tab. 1). Das Auftreten nur einer Absorption im 5- $\mu$ -Bereich (**3a**:  $1936\text{ cm}^{-1}$ ; **3b**:  $1929\text{ cm}^{-1}$ ; **3c**:  $1899\text{ cm}^{-1}$ ) spricht für die Bindung nur einer CO-Gruppe an das Eisenzentrum. Eine alternative, ebenfalls durch Absorption charakterisierte, *trans*-Dicarbonyl-Eisen-Anordnung würde er-

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ - ( $\text{CDCl}_3$ ) und IR-Spektren (Pentan) der Verbindungen 3–10

Verbindung	$\delta$ [ppm] rel. zu TMS (Gruppierung)	$J_{\text{P,H-H}}$ [Hz] (Mult.)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ , bzw. $\nu(\text{C}=\text{O})$ (Intensität)
3a <sup>a)</sup>	3.86 (6 OCH <sub>3</sub> )	5.3 (t)	1936 (s)
	3.06 (CH)	6.6 (sept)	1586 (w, br.)
	0.86 (2 CH <sub>3</sub> )	6.6 (d)	
3b	4.93 (6 OCH)	(m)	1929 (s)
	2.93 (CH)	7.1 (sept)	1589 (w, br.)
	1.49 (2 CH <sub>3</sub> )	7.1 (d)	
	1.30 (6 CH <sub>3</sub> )	5.6 (d)	
	1.23 (6 CH <sub>3</sub> )	5.8 (d)	
3c	2.72 (CH)	6.9 (sept)	1899 (s)
	1.56 (2 CH <sub>3</sub> )	6.9 (d)	1586 (w, br.)
	1.95 (6 CH <sub>2</sub> )	3.7 (sept)	
	1.61 (6 CH <sub>3</sub> )	7.1 (quint)	
4a <sup>a)</sup>	3.73 (6 OCH <sub>3</sub> )	5.5 (t)	1936 (s)
	3.31 (COCH <sub>2</sub> )	7.4 (t)	1612 (w, br.)
	1.79 (CH <sub>2</sub> )	(m)	
	0.98 (CH <sub>3</sub> )	7.4 (t)	
4b	4.83 (6 OCH)	(m)	1929 (s)
	3.37 (COCH <sub>2</sub> )	7.1 (t)	1602 (w, br.)
	1.79 (CH <sub>2</sub> )	(m)	
	1.33 (6 CH <sub>3</sub> )	5.8 (d)	
	1.24 (6 CH <sub>3</sub> )	5.8 (d)	
4c	0.99 (CH <sub>3</sub> )	7.1 (t)	
			1897 (s)
5a <sup>a)</sup>	3.73 (6 OCH <sub>3</sub> )	5.6 (t)	1936 (s)
	3.22 (COCH <sub>2</sub> )	7.4 (q)	1614 (w, br.)
	1.31 (CH <sub>3</sub> )	4.4 (t)	
5b	5.14 (6 OCH)	(m)	1929 (s)
	3.44 (COCH <sub>2</sub> )	7.4 (q)	1602 (w, br.)
	1.41 (CH <sub>3</sub> )	7.4 (t)	
	1.29 (6 CH <sub>3</sub> )	6.6 (d)	
	1.22 (6 CH <sub>3</sub> )	6.6 (d)	
5c	3.07 (COCH <sub>2</sub> )	7.4 (q)	1897 (s)
	1.95 (6 CH <sub>2</sub> )	3.9 (sept)	1586 (w, br.)
	1.18 (CH <sub>3</sub> )	7.4 (t)	
	1.05 (6 CH <sub>3</sub> )	7.4 (quint)	
6b	4.91 (6 OCH)	(m)	2006 (s)
	1.30 (6 CH <sub>3</sub> )	5.9 (d)	1942 (s)
	1.25 (6 CH <sub>3</sub> )	5.9 (d)	
	0.99 (CH <sub>3</sub> )	7.5 (t)	
6c	1.86 (6 CH <sub>2</sub> )	3.4 (sept)	1986 (s)
	0.96 (CH <sub>3</sub> )	7.7 (t)	1923 (s)
	0.91 (6 CH <sub>3</sub> )	7.1 (quint)	
7a <sup>a)</sup>	3.86 (6 CH <sub>3</sub> )	5.3 (t)	1985 (s)
	3.06 (COCH <sub>2</sub> )	6.6 (sept)	1600 (w, br.)
	0.87 (2 CH <sub>3</sub> )	6.6 (d)	
7b	3.08 (COCH <sub>2</sub> )	6.3 (sept)	1956 (s)
	1.89 (6 CH <sub>2</sub> )	7.4 (sept)	1600 (w, br.)
	1.01 (6 CH <sub>3</sub> )	7.4 (quint)	
	0.99 (2 CH <sub>3</sub> )	6.3 (d)	
8a <sup>a)</sup>	3.86 (6 OCH <sub>3</sub> )	5.2 (t)	1976 (s)
	2.38 (COCH <sub>3</sub> )		1618 (w, br.)
8b	2.21 (COCH <sub>3</sub> )	5.6 (t)	1944 (s)
	1.74 (6 CH <sub>2</sub> )	4.1 (sept)	1597 (w, br.)
	1.11 (6 CH <sub>3</sub> )	7.3 (quint)	
9	7.8–7.2 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(m)	2007 (s)
	1.79 (6 CH <sub>2</sub> )	3.9 (sept)	1932 (s)
	1.18 (6 CH <sub>3</sub> )	7.6 (quint)	1612 (w, br.)
	-5.27 (FeH)	52.5 (t)	
10	5.10 (6 OCH)	(m)	2025 (s)
	1.34 (6 CH <sub>3</sub> )	6.4 (d)	1969 (s)
	1.27 (6 CH <sub>3</sub> )	6.4 (d)	
	-6.66 (FeH)	52.5 (t)	

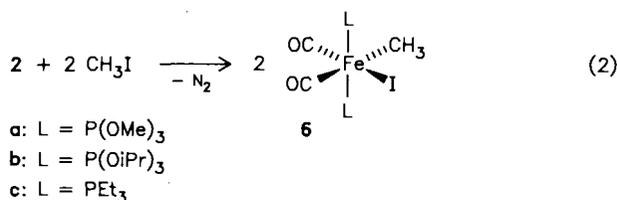
a) IR in Ether.

fahrungsgemäß eine um ca.  $60\text{ cm}^{-1}$  kurzwellig verschobene Bande verursachen<sup>21)</sup>.

Die dihapto-Bindungsweise des Isobutyryl-Restes bewirkt über die bisher diskutierten Merkmale hinaus im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum eine Tieffeldverschiebung der Resonanzen des metallgebundenen Acyl-Kohlenstoff-Atoms. Mit 283.03 ppm (3a), 283.10 ppm (3b) bzw. 295.90 ppm (3c) beobachtet man das jeweils entsprechende Signal um ca. 20 ppm gegenüber einer offenen, d.h. monohapto-Form der Acyl-Gruppierung, nach tieferem Feld verschoben (vgl. Tab. 2). Die Bindung des Acyl-Restes an das Eisen-Zentralmetall wird durch Aufspaltung der Resonanzsignale zu einem Triplett aufgrund von Kopplung mit zwei äquivalenten Phosphor-Kernen belegt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen sich neben den Resonanzen für die Phosphit- bzw. Phosphan-Liganden jeweils Dubletts für die beiden Methyl-Gruppen und ein Septett für das Wasserstoff-Atom am sekundären Kohlenstoff des Isopropyl-Restes (s. Tab. 1). Daß dieses Proton keine Phosphor-Kopplung aufweist spricht für eine Fernkopplung mit einer Isopropyl-Gruppe, die nicht direkt an das Eisen-Zentrum gebunden ist.

Die Verbindungen 4 und 5 zeigen nach den  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab. 1 und 2) im Aufbau der engeren Koordinationssphäre keine signifikanten Unterschiede gegenüber 3. Lediglich bei den IR-Spektren lassen sich kleinere Abweichungen in der Lage der Banden für die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen feststellen. Während sich für die Komplexe 3 eine erstaunliche Lagekonstanz dieser Absorptionen – in allen Fällen  $1586\text{ cm}^{-1}$  – ergibt, treten bei den Phosphit-substituierten Verbindungen 4a,b und 5a,b größere Differenzen auf. Bei 3a und 3b läßt sich die langwellige Lage dieser Bande bei  $1586\text{ cm}^{-1}$  mit einer stärkeren Bindung (auch in Lösung) des Sauerstoff-Atoms ans Eisen-Zentrum interpretieren. Während die Kurzwelligkeit der Absorptionen von 4a, 5a ( $1612\text{ cm}^{-1}$ ,  $1614\text{ cm}^{-1}$ ) und 4b, 5b ( $1602\text{ cm}^{-1}$ ,  $1602\text{ cm}^{-1}$ ) von einer wesentlich schwächeren Wechselwirkung des Acyl-Sauerstoffatoms mit dem Eisen-Zentralmetall herrührt. Offensichtlich handelt es sich hier um eine „weiche“ Fe-O-Bindung mit flacher Morse-Potentialmulde, die selbst bei geringfügiger Veränderung der chemischen Umgebung mit großem Ausschlag anzusprechen vermag.

Im Gegensatz zu den Reaktionen von 2 mit sekundären oder primären Alkyljodiden bleibt die Umsetzung des  $\mu$ -Distickstoff-Komplexes 2 mit Methyljodid auf der Stufe der Alkyl-Komplexe stehen. Setzt man die  $\mu$ -Distickstoff-Komplexe 2 bei Raumtemp. mit Methyljodid um, so lassen sich die nach Gl. (2) entstandenen Iodomethyl-Verbindungen 6 in quantitativer Ausb. isolieren.



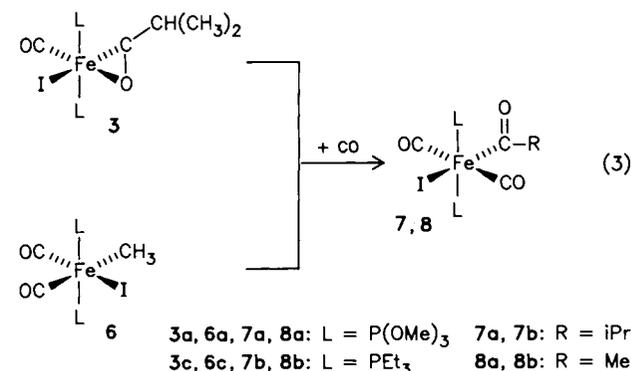
Tab. 2.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 3–10 (CDCl<sub>3</sub>;  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei  $-10^\circ\text{C}$ )

Verbindung	$\delta$ [ppm] rel. zu TMS (Gruppierung)	$J_{\text{P-C}}$ [Hz] (Mult.)	$\delta$ [ppm] rel. zu H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
3a	283.0 ( $\eta^2\text{-C=O}$ )	25.8 (t)	155.2
	219.7 (C $\equiv$ O)	51.6 (t)	
	53.4 (2 CH <sub>3</sub> )		
	43.7 (CH)		
	18.5 (2 CH <sub>3</sub> )		
3b	283.1 ( $\eta^2\text{-C=O}$ )	25.6 (t)	137.2
	219.8 (C $\equiv$ O)	53.7 (t)	
	70.6 (6 OCH <sub>3</sub> )		
	43.2 (CH)		
	24.2 (6 CH <sub>3</sub> )		
	18.5 (2 CH <sub>3</sub> )		
3c	285.9 ( $\eta^2\text{-C=O}$ )	19.4 (t)	32.1
	222.4 (C $\equiv$ O)	34.7 (t)	
	44.3 (CH)		
	19.3 (2 CH <sub>3</sub> )		
	18.6 (6 CH <sub>2</sub> )	12.5 (t)	
4a	276.6 ( $\eta^2\text{-C=O}$ )	26.1 (t)	147.7
	218.9 (C $\equiv$ O)	51.3 (t)	
	53.6 (6 OCH <sub>3</sub> )		
	48.9 (COCH <sub>2</sub> )		
	18.7 (CH <sub>2</sub> )		
4b	277.5 ( $\eta^2\text{-C=O}$ )	25.8 (t)	136.5
	219.0 (C $\equiv$ O)	51.8 (t)	
	70.5 (OCH)		
	48.8 (COCH <sub>2</sub> )		
	24.1 (6 CH <sub>3</sub> )		
	23.9 (6 CH <sub>3</sub> )		
4c	280.1 ( $\eta^2\text{-C=O}$ )	22.3 (t)	31.5
	221.6 (C $\equiv$ O)	35.4 (t)	
	50.4 (COCH <sub>2</sub> )		
	19.1 (CH <sub>2</sub> )		
	18.4 (6 CH <sub>2</sub> )	12.2 (t)	
5a	277.9 ( $\eta^2\text{-C=O}$ )	26.1 (t)	147.7
	219.0 (C $\equiv$ O)	51.2 (t)	
	53.6 (6 OCH <sub>3</sub> )		
	39.7 (COCH <sub>2</sub> )		
	9.5 (CH <sub>3</sub> )		
5b	279.0 ( $\eta^2\text{-C=O}$ )	26.8 (t)	136.9
	219.2 (C $\equiv$ O)	51.3 (t)	
	70.5 (6 OCH)		
	39.5 (COCH <sub>2</sub> )		
	24.1 (6 CH <sub>3</sub> )		
	23.9 (6 CH <sub>3</sub> )		
5c	280.7 ( $\eta^2\text{-C=O}$ )	20.5 (t)	31.7
	221.7 (C $\equiv$ O)	34.2 (t)	
	41.2 (COCH <sub>2</sub> )		
	18.5 (6 CH <sub>2</sub> )		
	10.1 (CH <sub>3</sub> )		
6b			136.2
			31.9
7a			146.9
7b			38.3
8a	263.3 ( $\eta^1\text{-C=O}$ )	26.4 (t)	152.4
	209.1 (C $\equiv$ O)	37.5 (t)	
	54.2 (6 OCH <sub>3</sub> )		
	49.5 (CH <sub>3</sub> )		
8b			38.2
10			135.9

Die Verbindung **6a** wurde bereits früher auf anderem Wege dargestellt<sup>22)</sup> und durch Vergleich der spektroskopischen Daten charakterisiert. Das Auftreten jeweils zweier, annähernd intensitätsgleicher IR-Banden im Bereich der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen (s. Tab. 1) für die Komplexe **6b** und **6c** belegt die *cis*-Anordnung zweier Kohlenoxid-Liganden. Dafür spricht auch die Differenz der beiden Absorptionen von ca.  $60\text{ cm}^{-1}$ , wie es für solche  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppierungen typisch ist. Im Absorptionsbereich  $\eta^2$ -gebundener Acyl-Gruppen kann in allen Fällen keine Bande beobachtet werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist neben den typischen Resonanzen für *trans*-ständige Phosphor-Liganden jeweils nur noch ein Signal für die Methyl-Gruppe auf (s. Tab. 1). Die Aufspaltung dieses Signals durch Kopplung mit den beiden magnetisch äquivalenten Phosphor-Kernen zu einem Triplett steht im Einklang mit der Bindung der Methyl-Einheit direkt an das Eisen-Zentralmetall. Daß die beiden Phosphor-Liganden sich in chemisch äquivalenten Positionen befinden, und dies ist nur bei *trans*-ständigen Gruppierungen möglich, läßt sich aus dem Auftreten nur einer Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen **6b** und **6c** ableiten (s. Tab. 2).

Dieser Befund, daß die Methyl-Gruppe im Gegensatz zu primären oder sekundären Alkyl-Resten metallgebunden bleibt und unter Normalbedingungen keine Tendenz zur Wanderung auf koordiniertes CO aufweist, steht im Einklang mit früheren Beobachtungen und theoretischen Arbeiten zum Wanderungsvermögen von Alkyl-Liganden auf koordiniertes CO<sup>23,24)</sup>.

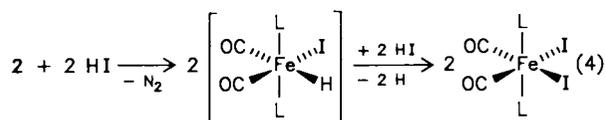
Es lag nun nahe, zu überprüfen, ob die Methyl-Einheit, wenn nicht spontan so doch in Anwesenheit von anderen 2-Elektronendonator-Liganden wie CO, zu einer Wanderung auf koordiniertes Kohlenoxid veranlaßt werden kann. Dabei wären  $\eta^1$ -Acyl-Komplexe als Produkte zu erwarten – nach ihrer engeren Koordination um das Eisenzentrum vom gleichen Typ wie Verbindungen, die bei der Carbonylierung von **3** entstehen sollten, wenn in **3** das labil gebundene Acyl-O-Atom durch Kohlenoxid verdrängt wird. Rührt man Lösungen der Verbindungen **3a** oder **3c** bei Raumtemp. unter 1 atm CO, so kann man in quantitativer Ausb. die nach Gl. (3) entstandenen Verbindungen **7a, b** in Form orangefarbener Kristalle erhalten. Unter gleichen Bedingungen werden die Komplexe **6a, 6c** in **8** übergeführt.



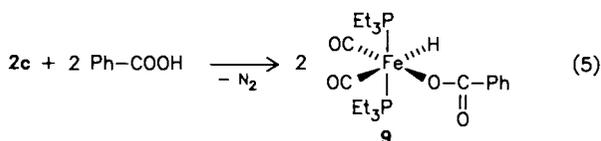
Die Konstitutionen der Verbindungen **7a, b** und **8a, b** lassen sich spektroskopisch ableiten. Die *trans*-Anordnung der

Kohlenoxid-Liganden in **7** und **8** ergibt sich aus IR-spektroskopischen Befunden. So spricht das Auftreten jeweils einer Absorption im Bereich der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen (vgl. Tab. 1), die gegenüber den entsprechenden Carbonyl-Schwingungen der  $\eta^2$ -Acyl-carbonyl-Verbindungen **3** um ca.  $50\text{ cm}^{-1}$  kurzweilig verschoben ist, für die *trans*-Ständigkeit zweier CO-Gruppen.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch äußert sich die  $\eta^1$ -Bindungsweise der Acyl-Reste durch eine Hochfeldverschiebung der entsprechenden Acyl-C-Resonanzen um etwa 20 ppm im Vergleich zu denjenigen von **3** (s. Tab. 2). Die *trans*-Anordnung der beiden Carbonyl-Liganden läßt sich aus dem Auftreten nur eines, phosphorgekoppelten Signals für die beiden Kohlenoxid-Gruppierungen schließen. Die  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7** und **8** zeigen gegenüber denjenigen von **3** und **6** keine signifikanten Unterschiede und sprechen daher für vergleichbare Atom-Anordnungen in den  $(\text{OC})_2\text{IL}_2\text{Fe}$ -Fragmenten. Der räumliche Aufbau dieser Verbindungen **7** und **8** mit einer *trans*-Anordnung der beiden Kohlenoxid-Liganden bestätigt den stereochemischen Ablauf solcher Carbonylierungsreaktionen. Ihre Bildung kann nur durch Alkyl-Wanderung<sup>23–25</sup> nicht aber durch eine CO-Insertionsreaktion erklärt werden.

Nachdem die Komplexe **3** und **6** einer extrem leichten Übertragung von Alkylgruppen auf koordiniertes CO unterlagen bzw. unterliegen, schien es reizvoll zu untersuchen, ob der für die Katalyse sehr begehrte Transfer eines Hydridliganden unter Ausbildung von Formylspezies möglich ist. Die Darstellung von Hydridoiodo-Systemen durch Umsetzung der  $\mu$ -Distickstoff-Komplexe **2** mit HI selbst oder mit Iodwasserstoffsäure aus  $\text{Bu}_4\text{NI}/p$ -Toluolsulfonsäure führte nicht zum Erfolg. Nach Gl. (4) wurden Dicarboxyldiiodobis(phosphordonor)eisen-Komplexe isoliert. Offensichtlich werden die entsprechenden Hydridoiodo-Verbindungen zunächst gebildet, reagieren jedoch in einem weiteren Schritt mit einem zweiten Äquivalent Säure unter Wasserstoffentwicklung zu den Diiodo-Verbindungen, die an Hand von Literaturdaten<sup>26</sup> spektroskopisch identifiziert wurden.



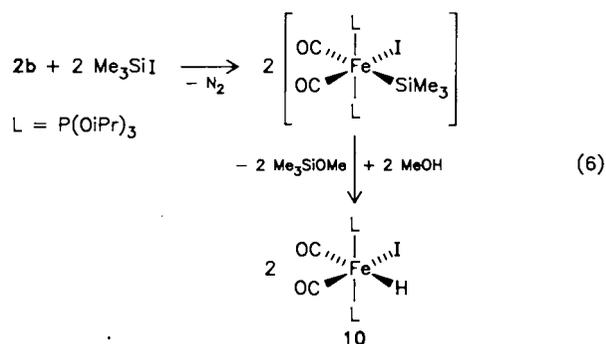
Als weitere Möglichkeit bot sich die stufenweise Einführung des Hydrido- und des Iodo-Liganden an. Nach Gl. (5) läßt sich die Verbindung **9** in guter Ausb. durch Umsetzung von **2c** mit wasserfreier Benzoesäure und anschließende Chromatographie und Kristallisation in Form gelbgrüner Kristalle erhalten.



In den IR-Spektren von **9** beobachtet man im 5- $\mu$ -Bereich zwei  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden die auf Grund ihrer Lage und ihres

Intensitätsverhältnisses auf eine *cis*-Anordnung der Carbonyl-Liganden schließen lassen (vgl. Tab. 1). Eine breite Bande bei  $1612\text{ cm}^{-1}$  wird der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des Säurerestes zugeschrieben. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **9** weist neben einem Multiplett bei ca. 7.5 ppm für die Phenyl-Protonen des Benzoato-Liganden und den typischen Signalen für die Ethyl-Gruppen zweier *trans*-ständiger Triethylphosphan-Einheiten ein durch Kopplung mit zwei äquivalenten Phosphor-Kernen zum Triplet aufgespaltenes Signal bei  $-5.27\text{ ppm}$  für ein an das Eisen-Zentrum gebundenes Wasserstoff-Atom auf. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal (vgl. Tab. 2), das den Aufbau von **9** mit chemisch äquivalenten Phosphan-Liganden belegt. Um vermuteten strukturellen Besonderheiten nachzuspüren, wurde eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **9** durchgeführt (s.u.).

Ein Hydrido-Ligand konnte nun zwar an das Eisen-Zentrum gebunden werden, die Zielverbindung ließ sich jedoch nicht durch Ersatz der Benzoato-Einheit durch einen Iodo-Liganden erhalten. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese der Hydridoiodo-Komplexe bestand in der Einführung erst des Iodo- und dann des Hydrido-Liganden in die Koordinationssphäre. Nach Gl. (6) läßt sich **2b** mit Iodtrimethylsilan umsetzen und mit Methanol zu **10** solvolysieren. In guter Ausb. erhält man **10** durch Kristallisation bei  $-80^\circ\text{C}$  in Form orangefarbener Kristalle.



Das Infrarot-Spektrum von **10** zeigt im Bereich von  $2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  zwei gleichstarke Banden, was für eine *cis*-Stellung zweier Kohlenoxid-Liganden spricht (s. Tab. 1). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum tritt bei  $\delta = 5.10\text{ ppm}$  ein durch Phosphor-Kopplung aufgespaltenes Triplet vom Septett-Signal für die Methin-Protonen der Phosphit-Liganden auf. Die beiden Methyl-Gruppen der Isopropyl-Reste des Triisopropylphosphit-Liganden sind diastereotop und liefern zwei Dubletts. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Strukturvorschlag für **10**, dessen Anordnung der Substituenten in der äquatorialen Ebene keine Symmetrieebene senkrecht zu dieser zuläßt. Ein weiteres Signal bei  $\delta = -6.66\text{ ppm}$ , das durch eine starke Phosphor-Kopplung ( $J_{\text{PH}} = 52.5\text{ Hz}$ , vgl. Tab. 1) zum Triplet aufgespalten ist, wird dem Eisen-gebundenen Hydrido-Liganden zugeordnet. Eine Übertragung dieser Reaktion auf die entsprechenden Trimethylphosphit- bzw. Triethylphosphan-substituierten Verbindungen wurde bisher noch nicht erreicht.

Tab. 3. Zelldaten der Verbindung 9

Raumgruppe	$P2_1/c$	$V$	2399(3) Å <sup>3</sup>
$a$	14.337(7) Å	$Z$	4
$b$	12.57(1) Å	$\rho$	1.3 g cm <sup>-3</sup>
$c$	14.245(4) Å	$\mu$	7.8 cm <sup>-1</sup>
$\beta$	110.90(4)°	$F_{000}$	1000

Anhand der Verbindung 10 sollte nun untersucht werden, ob hier durch Reaktion mit CO eine Hydrid-Wanderung auf koordiniertes CO induziert werden kann. Über einen Zeitraum von mehreren Tagen wurde die Veränderung einer unter CO (40 atm Druck) abgeschmolzenen Probe von 10 in [D<sub>6</sub>]Aceton <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die angestrebte Umsetzung zu einer Formylspezies konnte dabei nicht festgestellt werden. Auch IR-spektroskopische Untersuchungen unter 90 atm CO lieferten keinen Hinweis auf die Bildung einer Formyl-Komponente.

### Strukturbestimmung von Benzoatodicarbonylhydridobis(triethylphosphan)eisen (9)

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von 9 sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tab. 4. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung 9<sup>a)</sup>

Fe–P1	2.211(3)	P1–Fe–P2	160.9(1)
Fe–P2	2.212(3)	C13–Fe–P1	99.3(3)
Fe–C13	1.776(8)	C13–Fe–P2	99.5(3)
Fe–C14	1.685(9)	C13–Fe–C14	92.1(4)
Fe–O4	1.968(5)	C13–Fe–O4	95.1(3)
Fe–H	1.421(1)	C14–Fe–P1	90.6(4)
C13–O1	1.14(1)	C14–Fe–P2	92.5(3)
C14–O2	1.14(1)	C14–Fe–O4	172.7(4)
C15–O3	1.23(1)	O4–Fe–P1	86.8(2)
C15–O4	1.26(1)	O4–Fe–P2	87.8(2)
C15–C16	1.48(1)	Fe–O4–C15	124.5(6)
(P–C)	1.82 <sup>b)</sup>	Fe–C13–O1	171.1(8)
(C–C) <sub>Et</sub>	1.51 <sup>b)</sup>	Fe–C14–O2	178.2(8)
(C–C) <sub>Ph</sub>	1.38 <sup>b)</sup>	O4–C15–O3	126.3(8)
		O4–C15–C16	115.9(8)
		O3–C15–C16	117.7(8)
		(Fe–P–C)	115 <sup>b)</sup>
		(P–C–C)	114 <sup>b)</sup>
		(C–C–C) <sub>Ph</sub>	120 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Die Atombezeichnungen entsprechen denen der Abb. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen den Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. – <sup>b)</sup> Durchschnittswerte.

Die Strukturbestimmung von 9 ergibt eine verzerrt oktaedrische Umgebung des Eisenzentrums. Die gefundenen, signifikanten Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie (C14–Fe–O4 172.7°; P1–Fe–P2 160.9°) sind typisch für ein zum Wasserstoffsubstituenten *cis*-ständiges Ligandenmuster in hexakoordinierten Übergangsmetallkomplexen<sup>27,28)</sup> (s. Abb.).

Der Abstand des mit Differenz-Fourier-Methoden lokalisierten Hydrido-Wasserstoffatoms zum Eisen ist mit 1.42 Å sehr kurz, liegt aber aufgrund der zu erwartenden großen

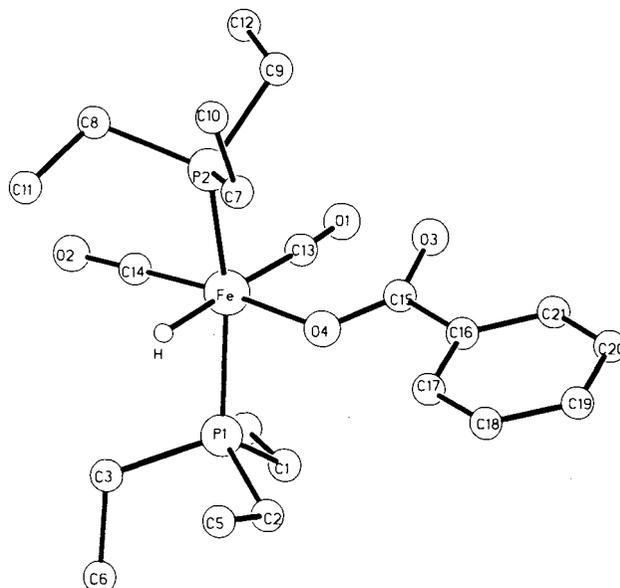


Abb. Struktur des Komplexes 9

Standardabweichungen im Bereich weiterer Strukturbestimmungen mit Fe–H-Bindungen<sup>29,30)</sup>. Das Carbonylsauerstoffatom des Benzoatoliganden ist von diesem Wasserstoffatom weggerichtet, so daß ein Kontakt etwa in Form einer Wasserstoffbrückenbindung mit solchen Protonen, die als relativ sauer einzustufen wären, nicht zustande kommen kann.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften erhalten und identifiziert: Fe(CO)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I<sub>2</sub><sup>26)</sup>, Fe(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub> [L = P(OMe)<sub>3</sub>, P(OiPr)<sub>3</sub>]<sup>31)</sup>, akt. Magnesium<sup>32)</sup>. – Fe(CO)<sub>3</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird durch Reduktion von Fe(CO)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> mit Natriumsand in Ether unter CO-Atmosphäre hergestellt. Die fast farblose Lösung wird bis zur Trockene eingengt und mit Pentan extrahiert. Durch Abkühlen auf –80°C erhält man Fe(CO)<sub>3</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in ca. 60% Ausb. – Die verwendeten Alkyliodide waren im Handel erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. – Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck verwendet. Die chromatographische Aufarbeitung erfolgte jeweils bei –20°C unter Schutzgas. Spektroskopische Daten wurden auf folgenden Geräten ermittelt: Bruker HX 90 FT (<sup>1</sup>H-NMR), Bruker WM 250 FT (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR), Bruker WP 80 FT (<sup>31</sup>P-NMR), Mattson, Polaris (IR), Varian MAT 112, Ionenquellentemp. 230°C, Einlaßtemp. 10°C (MS). – Elementaranalysen: CHN-Analysator, Fa. Carlo Erba. – Bestrahlungen wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe, Philips HPK 125, in einem Fallfilm-Reaktor der Firma Normag durchgeführt.

#### *μ*-Distickstoffbis[dicarbonylbis(phosphordonor)eisen]

*a)* Phosphordonor = Trimethylphosphit (2a): Eine Lösung von 5 g (13 mmol) Fe(CO)<sub>3</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> in Ether wird in einem Photo-Reaktor unter Durchleiten eines schwachen Stickstoff-Stroms mit einer Quecksilberhochdrucklampe bei –20°C 2 h bestrahlt. Unter

weiterer Bestrahlung über einen Zeitraum von 3 h wird die Temperatur langsam auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gesenkt. Dabei beginnt sich der Stickstoff-Komplex **2a** in Form eines gelben, mikrokristallinen Pulvers abzuscheiden. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Bestrahlung weitere 8 h fortgesetzt. Danach dekantiert man von der ausgefallenen Verbindung **2a** ab und trocknet diese bei  $-20^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum. Die Reinheit des so erhaltenen Komplexes **2a** ist für Folgeumsetzungen ausreichend. Durch Umkristallisieren aus Ether kann **2a** analysenrein erhalten werden. Dies ist jedoch mit größeren Ausbeuteverlusten verbunden. Ausb. 58%.

b) *Phosphordonor = Triisopropylphosphit (2b)*: 7.82 g (10 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3]_2\text{I}_2$  werden mit aktiviertem Magnesium in 200 ml Ether unter Stickstoff bei  $-20^{\circ}\text{C}$  über einen Zeitraum von 8 h reduziert. Danach wird bei gleicher Temp. über Kieselgur abfiltriert. Die so erhaltenen gelben bis braunen Lösungen von **2b** werden direkt für Folgeumsetzungen weiterverwendet. **2b** kann durch Kristallisation aus Pentan bei  $-80^{\circ}\text{C}$  rein erhalten werden. Ausb. 100%.

c) *Phosphordonor = Triethylphosphan (2c)*: Analog zu a) werden 5 g (13 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2$  in Pentan bestrahlt. Ausb. 62%.

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der  $\mu$ -Distickstoff-Komplexe 2a–2c*: 2 mmol (**2a**: 1.5 g; **2b**: 2.2 g; **2c**: 1.5 g) des entsprechenden  $\mu$ -Distickstoff-Komplexes **2** werden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in Ether vorgelegt und mit dem weiteren Reaktanden versetzt. Man läßt auf Raumtemp. aufwärmen und rührt noch weitere 2 h. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Ether (**a**) bzw. Pentan (**b**, **c**) aufgenommen. Nach Bedarf kann über Kieselgur abfiltriert werden. Bei  $-80^{\circ}\text{C}$  fallen die Komplexe aus den entsprechenden Lösungsmitteln aus. Die angegebenen Ausbeuten sind jeweils auf den eingesetzten Stickstoff-Komplex **2** bezogen.

*Carbonylido(isobutyryl)bis(trimethylphosphit)eisen (3a)*: Einwaage: 1.0 ml (10 mmol) *i*-Propyliodid. — Ausb. 2.04 g (96%). — MS:  $m/z = 530$  [ $\text{M}^+$ ], 502 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 474 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ], 431 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , *iPr*], 307 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{FeIO}_8\text{P}_2$  (530.0) Ber. C 24.93 H 4.75  
Gef. C 24.92 H 4.69

*Carbonylido(isobutyryl)bis(triisopropylphosphit)eisen (3b)*: Einwaage: 1.0 ml (10 mmol) *i*-Propyliodid. — Ausb. 2.65 g (95%). — MS:  $m/z = 698$  [ $\text{M}^+$ ], 670 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 599 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , *iPr*], 391 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{FeIO}_8\text{P}_2$  (698.4) Ber. C 39.56 H 7.07  
Gef. C 39.51 H 6.96

*Carbonylido(isobutyryl)bis(triethylphosphan)eisen (3c)*: Einwaage: 1.0 ml (10 mmol) *i*-Propyliodid. — Ausb. 1.93 g (93%). — MS:  $m/z = 518$  [ $\text{M}^+$ ], 490 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 447 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ , *iPr*], 419 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , *iPr*], 301 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{FeIO}_2$  (518.2) Ber. C 39.40 H 7.20  
Gef. C 39.67 H 7.18

*n-Butyrylcarbonyliodobis(trimethylphosphit)eisen (4a)*: Einwaage: 1.0 ml (10 mmol) *n*-Propyliodid. — Ausb. 1.89 g (89%). — MS:  $m/z = 530$  [ $\text{M}^+$ ], 502 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 474 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ], 431 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , *nPr*], 307 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{FeIO}_8\text{P}_2$  (530.0) Ber. C 24.93 H 4.75  
Gef. C 25.02 H 4.76

*n-Butyrylcarbonyliodobis(triisopropylphosphit)eisen (4b)*: Einwaage: 1.0 ml (10 mmol) *n*-Propyliodid. — Ausb. 2.71 g (97%). — MS:  $m/z = 698$  [ $\text{M}^+$ ], 670 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 599 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , *nPr*], 391 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{FeIO}_8\text{P}_2$  (698.3) Ber. C 39.56 H 7.07  
Gef. C 39.72 H 7.11

*n-Butyrylcarbonyliodobis(triethylphosphan)eisen (4c)*: Einwaage: 1.0 ml (10 mmol) *n*-Propyliodid. — Ausb. 1.99 g (96%). — MS:  $m/z = 518$  [ $\text{M}^+$ ], 490 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 447 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ , *nPr*], 419 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , *nPr*], 301 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{FeIO}_2\text{P}_2$  (518.2) Ber. C 39.40 H 7.20  
Gef. C 39.39 H 7.09

*Carbonylido(propionyl)bis(trimethylphosphit)eisen (5a)*: Einwaage: 1.0 ml (12.4 mmol) Ethyliodid. — Ausb. 1.94 g (92%). — MS:  $m/z = 530$  [ $\text{M}^+$ ], 502 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 445 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , Et], 321 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{FeIO}_8\text{P}_2$  (528.0) Ber. C 25.02 H 4.39  
Gef. C 25.14 H 4.41

*Carbonylido(propionyl)bis(triisopropylphosphit)eisen (5b)*: Einwaage: 1.0 ml (12.4 mmol) Ethyliodid. — Ausb. 2.44 g (89%). — MS:  $m/z = 684$  [ $\text{M}^+$ ], 656 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 599 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , Et], 391 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{FeIO}_8\text{P}_2$  (684.3) Ber. C 38.61 H 6.92  
Gef. C 38.55 H 6.66

*Carbonylido(propionyl)bis(triethylphosphan)eisen (5c)*: Einwaage: 1.0 ml (12.4 mmol) Ethyliodid. — Ausb. 1.88 g (93%). — MS:  $m/z = 504$  [ $\text{M}^+$ ], 476 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 447 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ , Et], 419 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , Et], 301 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{FeIO}_2\text{P}_2$  (504.15) Ber. C 38.12 H 7.00  
Gef. C 38.08 H 7.00

*Dicarbonylido(methyl)bis(triisopropylphosphit)eisen (6b)*: Einwaage: 1.0 ml (16 mmol) Methyliodid. — Ausb. 2.23 g (83%). — MS:  $m/z = 670$  [ $\text{M}^+$ ], 642 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 614 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ], 599 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , Me], 391 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{FeIO}_8\text{P}_2$  (670.3) Ber. C 37.63 H 6.77  
Gef. C 37.91 H 6.85

*Dicarbonylido(methyl)bis(triethylphosphan)eisen (6c)*: Einwaage: 1.0 ml (16 mmol) Methyliodid. — Ausb. 1.59 g (81%). — MS:  $m/z = 490$  [ $\text{M}^+$ ], 462 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 434 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ], 419 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , Me], 301 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{FeIO}_2\text{P}_2$  (490.1) Ber. C 36.76 H 6.79  
Gef. C 36.92 H 6.73

*Dicarbonylido(isobutyryl)bis(trimethylphosphit)eisen (7a)*: 530 mg (1 mmol) **3a** werden in 100 ml Ether gelöst und 1 h unter 1 atm CO gerührt. Die zuerst tief rote Lösung färbt sich schnell orange. Die Lösung wird anschließend auf ca. 20 ml eingeeengt und bei  $-80^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation kaltgestellt. Man erhält **7a** in Form orangefarbener Kristalle. — Ausb. 458 mg (82%). — MS:  $m/z = 530$  [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 515 [ $\text{M}^+ - i\text{Pr}$ ], 502 [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ], 487 [ $\text{M}^+ - i\text{Pr}$ , CO], 431 [ $\text{M}^+ - i\text{Pr}$ , 3 CO], 307 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{FeIO}_9\text{P}_2$  (558.0) Ber. C 25.83 H 4.52  
Gef. C 26.01 H 4.55

*Dicarbonylido(isobutyryl)bis(triethylphosphan)eisen (7b)*: 518 mg (1 mmol) **3c** werden in 100 ml Pentan gelöst und für 1 h unter 1 atm CO bei Raumtemp. gerührt. IR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigt dann die 100proz. Umwandlung in eine Dicarbonyl-Verbindung. Die anfänglich weinrote Reaktionslösung hat sich nun nach Orange verfärbt. Durch Einengen der Lösung und Kristallisation bei  $-80^{\circ}\text{C}$  erhält man **7b** in Form orangefarbener Kristalle. — Ausb. 502 mg (92%). — MS:  $m/z = 546$  [ $\text{M}^+$ ], [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 503 [ $\text{M}^+ - i\text{Pr}$ ], 475 [ $\text{M}^+ - i\text{Pr}$ , CO], 447 [ $\text{M}^+ - i\text{Pr}$ , 2 CO], 419 [ $\text{M}^+ - i\text{Pr}$ , 3 CO], 301 [ $\text{FeIL}^+$ ].

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{FeIO}_3\text{P}_2$  (546.2) Ber. C 39.58 H 6.83  
Gef. C 39.62 H 6.88

*Acetyldicarbonyliodobis(trimethylphosphit)eisen (8a)*: 1 g (2 mmol) **6a** wird in 100 ml Ether gelöst und bei Raumtemp. 1 h unter CO-Atmosphäre gerührt. Die entstandene orangefarbene Lösung wird auf 1/5 eingengt. Durch Kristallisation bei  $-80^{\circ}\text{C}$  erhält man orangefarbene Kristalle. — Ausb. 996 mg (94%). — MS:  $m/z = 530 [\text{M}^+]$ ,  $515 [\text{M}^+ - \text{Me}]$ ,  $487 [\text{M}^+ - \text{Me}, \text{CO}]$ ,  $459 [\text{M}^+ - \text{Me}, 2 \text{CO}]$ ,  $431 [\text{M}^+ - \text{Me}, 3 \text{CO}]$ ,  $307 [\text{FeIL}^+]$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{FeIO}_3\text{P}_2$  (530.0) Ber. C 22.66 H 3.99  
Gef. C 22.49 H 4.02

*Acetyldicarbonyliodobis(triethylphosphan)eisen (8b)*: 980 mg (2 mmol) **6c** werden in Pentan etwa 1 h unter CO-Atmosphäre gerührt. Die anfänglich braunrote Lösung schlägt dabei rasch nach orange um. Anschließend wird das Lösungsmittel bis auf etwa 20 ml abgezogen. Bei  $-80^{\circ}\text{C}$  wird **8b** in Form orangefarbener Kristalle erhalten. — Ausb. 984 mg (95%). — MS:  $m/z = 518 [\text{M}^+]$ ,  $503 [\text{M}^+ - \text{Me}]$ ,  $475 [\text{M}^+ - \text{Me}, \text{CO}]$ ,  $447 [\text{M}^+ - \text{Me}, 2 \text{CO}]$ ,  $419 [\text{M}^+ - \text{Me}, 3 \text{CO}]$ ,  $301 [\text{FeIL}^+]$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{FeIO}_3\text{P}_2$  (518.1) Ber. C 37.09 H 6.42  
Gef. C 36.98 H 6.44

*Benzoatodicarbonylhydriodobis(triethylphosphan)eisen (9)*: 1.45 g (2 mmol) **2c** werden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in 100 ml Ether gelöst und mit 0.49 g (4 mmol) Benzoesäure versetzt. Unter Rühren läßt man langsam auf Raumtemp. aufwärmen und setzt dann das Rühren noch ca. 1 h fort. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Chromatographie an Kieselgel liefert durch Elution mit Petrolether/Ether (5:1) eine gelbe Zone von **9**, das nach Abziehen des Lösungsmittels und Abkühlen in Pentan auf  $-80^{\circ}\text{C}$  kristallin erhalten wird. — Ausb. 1.23 g (68%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{FeO}_4\text{P}_2$  (454.3) Ber. C 55.52 H 7.99  
Gef. C 55.66 H 8.00

*Dicarbonylhydriodidobis(triethylphosphan)eisen (10)*: 1.45 g (2 mmol) **2c** werden in 50 ml Ether bei  $-70^{\circ}\text{C}$  mit 0.6 ml (4 mmol) Iodtrimethylsilan versetzt. Man läßt unter Rühren langsam aufwärmen. Dabei färbt sich die Lösung zuerst intensiv rot und schlägt dann nach grün um. Nun setzt man der Reaktionsmischung 50 ml MeOH zu, wobei ein Farbumschlag nach orangefarbener zu beobachten ist. Im Hochvakuum wird dann das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mehrfach mit Pentan extrahiert und die vereinigten Pentanextrakte auf ein Volumen von etwa 50 ml eingengt. Diese Lösung beläßt man bei  $-80^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation. — Ausb. 1.10 g (42%). — MS:  $m/z = 655 [\text{M}^+ - \text{H}]$ ,  $627 [\text{M}^+ - \text{H}, \text{CO}]$ ,  $599 [\text{M}^+ - \text{H}, 2 \text{CO}]$ ,  $391 [\text{FeIL}^+]$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{FeIO}_3\text{P}_2$  (656.25) Ber. C 36.60 H 6.60  
Gef. C 36.59 H 6.60

*Strukturermittlung von 9<sup>33)</sup>*: Von **9** ließen sich durch langsames Abkühlen einer Pentanlösung auf  $-80^{\circ}\text{C}$  Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignet waren. Die Zellkonstanten wurden mit einem Syntex-P3-Diffraktometer ermittelt. Am gleichen Gerät erfolgte die Sammlung der Einkristallbeugungsdaten:  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1, 2.2 \leq \omega \leq 29.3^{\circ} \text{min}^{-1}$ ,  $2^{\circ} \leq 2\Theta \leq 44^{\circ}$ , Mo- $K_{\alpha}$ , Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ . Die Kristallstruktur wurde aus 2138 Reflexen,  $I > 2\sigma$ , bestimmt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mit Hilfe der Patterson-Methode (Programmsystem SHELXTL<sup>34)</sup>). Die Wasserstoff-Lagen ließen sich z.T. den Differenz-Fourier-Analysen entnehmen. Die Lagen derjenigen H-Atome, die auf diese Weise nicht lokalisiert werden konnten, wurden unter Annahme idealer Geometrie der Alkyl-, bzw. Arylgruppen berechnet. Die Streubeiträge der Wasserstoffatome wurden bei den Anpassungsrechnungen berücksichtigt, ihre Parameter jedoch nicht verfeinert. In den Tabellen und in der Diskussion bleiben sie bis auf das eisengebundene Wasserstoffatom unberücksichtigt.

Nach abschließender Verfeinerung konnten folgende  $R$ -Werte erreicht werden:  $R_1 = 0.061$ ,  $R_2 = 0.068$ . In Tab. 5 sind die Lageparameter und Temperaturfaktoren des Komplexes **9** wiedergegeben.

Tab. 5. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Verbindung **9**. Die Atombezeichnungen entsprechen denen der Abb.

	x	y	z	U
<b>Fe</b>	2422(1)	850(1)	2728(1)	32(1)
<b>P(1)</b>	3847(2)	1031(2)	2474(2)	36(1)
<b>P(2)</b>	809(2)	645(2)	2432(2)	35(1)
<b>O(1)</b>	3225(5)	632(6)	4905(5)	67(3)
<b>O(2)</b>	2310(6)	3074(5)	2952(7)	86(4)
<b>O(3)</b>	2407(5)	-1362(5)	3782(5)	60(3)
<b>O(4)</b>	2460(4)	-657(4)	2373(4)	35(2)
<b>C(1)</b>	4972(6)	993(9)	3565(6)	61(4)
<b>C(2)</b>	4074(6)	21(8)	1704(6)	49(4)
<b>C(3)</b>	3943(7)	2261(7)	1858(7)	53(4)
<b>C(4)</b>	5141(8)	1933(10)	4247(7)	80(5)
<b>C(5)</b>	3402(9)	-13(10)	694(8)	80(6)
<b>C(6)</b>	4905(8)	2419(10)	1673(9)	78(6)
<b>C(7)</b>	266(6)	-377(8)	1493(7)	50(4)
<b>C(8)</b>	30(6)	1790(7)	1944(7)	45(4)
<b>C(9)</b>	430(7)	237(8)	3441(7)	50(4)
<b>C(10)</b>	-834(6)	-476(8)	1093(8)	60(4)
<b>C(11)</b>	36(8)	2196(8)	968(7)	63(4)
<b>C(12)</b>	587(8)	1103(10)	4233(8)	72(5)
<b>C(13)</b>	2897(6)	633(7)	4047(6)	41(3)
<b>C(14)</b>	2363(7)	2175(7)	2878(7)	49(4)
<b>C(15)</b>	2447(6)	-1424(6)	2935(6)	40(3)
<b>C(16)</b>	2476(5)	-2500(6)	2522(6)	33(3)
<b>C(17)</b>	2340(6)	-2646(7)	1519(6)	39(3)
<b>C(18)</b>	2361(7)	-3636(7)	1150(7)	48(4)
<b>C(19)</b>	2532(7)	-4492(7)	1765(7)	51(4)
<b>C(20)</b>	2658(7)	-4354(7)	2748(8)	49(4)
<b>C(21)</b>	2633(6)	-3364(6)	3116(7)	41(4)

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 19457-84-2 / **1c**: 18533-29-4 / **2a**: 79110-70-6 / **2b**: 114395-22-1 / **2c**: 107654-09-1 / **3a**: 107-675-50-3 / **3b**: 114422-50-3 / **3c**: 107675-51-4 / **4a**: 114395-24-3 / **4b**: 114395-25-4 / **4c**: 114395-26-5 / **5a**: 114395-27-6 / **5b**: 114395-28-7 / **5c**: 114395-29-8 / **6b**: 114395-30-1 / **6c**: 107675-52-5 / **7a**: 114395-31-2 / **7b**: 114395-32-3 / **8a**: 114395-33-4 / **8b**: 114395-34-5 / **9**: 114395-35-6 / **10**: 114395-36-9 /  $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3]_2$ : 114395-23-2

- G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1946; G. Fachinetti, C. Floriani, H. Stoeckli-Evans, *ibid.* **1977**, 2297; G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti, S. Merlino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 522.
- G. Erker, F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.* **90** (1978) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 605. — G. Erker, F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.* **188** (1980) C1.
- D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5499.
- J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1747.
- J. A. Marsella, J. C. Huffman, K. G. Caulton, B. Longato, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6360.
- J. A. Labinger, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6856.
- P. A. Belmonte, F. G. N. Cloke, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2643.
- R. G. Pearson, H. W. Walker, H. Mauermann, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2741.
- G. Erker, F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.* **188** (1980) C1.
- E. J. Moore, D. A. Straus, J. Armantrout, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2068.
- K. G. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7051; D. C. Sonnenberger, E. A. Mintz, T. J. Marks, *ibid.* **106** (1984) 3484.
- C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979) 61.
- E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* **79** (1979) 479.
- C. K. Rofer-De Poorter, *Chem. Rev.* **81** (1981) 447.
- W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 117.

- <sup>16)</sup> E. C. Guzman, G. Wilkinson, R. D. Rogers, W. E. Hunter, M. J. Zaworotko, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 229.
- <sup>17)</sup> E. Carmona, L. Sanchez, J. M. Marin, M. L. Poveda, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. D. Priester, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3214. — E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, L. Sanchez, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1003.
- <sup>18)</sup> T. Desmond, F. J. Lalor, G. Ferguson, B. Ruhl, M. J. Parvez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 55. — U. Franke, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **165** (1979) 329. — J. Schiemann, E. Weiss, *ibid.* **255** (1983) 179.
- <sup>19)</sup> W. R. Roper, G. E. Taylor, J. M. Waters, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) C46.
- <sup>20)</sup> R. Birk, H. Berke, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **309** (1986) C18.
- <sup>21)</sup> H. Berke, G. Huttner, G. Weiler, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **219** (1981) 353.
- <sup>22)</sup> H. Berke, R. Birk, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **39B** (1984) 1380.
- <sup>23)</sup> A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* **11** (1973) 87.
- <sup>24)</sup> H. Berke, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7224.
- <sup>25)</sup> F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **89** (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 299.
- <sup>26)</sup> E. T. Libbey, G. M. Bancroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 87.
- <sup>27)</sup> H. Berke, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3549.
- <sup>28)</sup> G. Weiler, G. Huttner, L. Zsolnai, H. Berke, *Z. Naturforsch. Teil B* **42** (1987) 203.
- <sup>29)</sup> L. J. Guggenberger, D. D. Titus, M. T. Flood, R. E. Marsh, A. A. Orio, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1135.
- <sup>30)</sup> E. A. McNeill, F. R. Scholer, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6243.
- <sup>31)</sup> H. L. Conder, M. Y. Darensbourg, *J. Organomet. Chem.* **67** (1974) 93.
- <sup>32)</sup> B. Bogdanovic, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Splithoff, *Angew. Chem.* **92** (1980) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 818.
- <sup>33)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53033 der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>34)</sup> G. Sheldrick, Programmsystem SHELXTL, Revision 4, Göttingen 1983. [68/88]