

METALLORGANISCHE LEWIS-BASEN

XVII*. PHOSPHINVERBRÜCKTE ZWEIKERN-CARBONYL-KOMPLEXE DES EISENS UND NICKELS

WINFRIED EHRL und HEINRICH VAHRENKAMP

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 3 April 1973)

SUMMARY

The compounds $(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ and $(\text{CO})_3\text{Ni}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ are prepared. They react with $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ to form the singly bridged binuclear complexes $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ and $(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$. Upon reaction with $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ and $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ only secondary products like $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Fe}(\text{CO})_4$ or $[(\text{CO})_4\text{Re}-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ are formed. The diiron complex is converted photochemically into the phosphine- and carbonyl-bridged complex $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{C}_5\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$ which has a metal-metal bond.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verbindungen $(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ und $(\text{CO})_3\text{Ni}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ werden dargestellt. Sie reagieren mit $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ zu den einfach verbrückten Zweikernkomplexen $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ und $(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$. Bei der Reaktion mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ und $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ werden nur Sekundärprodukte wie $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Fe}(\text{CO})_4$ oder $[(\text{CO})_4\text{Re}-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ gebildet. Der Dieisenkomplex wird photochemisch in den phosphin- und carbonylverbrückten Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{C}_5\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$ mit einer Metall-Metall-Bindung umgewandelt.

EINLEITUNG

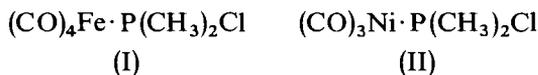
Die strukturelle Untersuchung basenverbrückter Metall-Carbonyl-Zweikernkomplexe^{1,2} hat ergeben, dass die Bildung von Metall-Metall-Bindungen in solchen Systemen stark von sterischen Faktoren abhängt. So kann sich etwa aus dem Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ³ unter Abspaltung von CO kein Zweikernkomplex mit Metall-Metall-Bindung bilden, weil in diesem Produkt zu viele Carbonylgruppen auf zu engem Raum unterzubringen wären. Der Komplex $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ dagegen wandelt sich bei Bestrahlung in den Kom-

* für XVI Mitteilung siehe Ref 1

plex $\text{FeMn}(\text{CO})_8\text{-As}(\text{CH}_3)_2$ mit Metall-Metall-Bindung um⁴. Doch auch in dieser Verbindung herrscht noch eine starke sterische Häufung von Liganden¹. Es ist demnach wahrscheinlich, dass Komplexe mit geringerer Zahl von Liganden besser zur photochemischen Umwandlung in Metallatom-Cluster geeignet sind. Solche Komplexe findet man am Ende der Übergangsmetall-Reihen. Aus diesem Grunde untersuchten wir Darstellung und Reaktionen von phosphin-verbrückten Zweikernkomplexen des Eisens und Nickels.

I. AUSGANGSKOMPLEXE

Der zur Darstellung der Zweikernkomplexe nötige Tetracarbonyleisenkomplex des Dimethylchlorphosphins (I) liess sich mit $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ weder thermisch noch photochemisch aus Eisenpentacarbonyl bereiten. Auch Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ lieferte nur Zersetzungsprodukte. Ein Weg zu dieser Verbindung ergab sich aus der Tatsache, dass sich Komplexe wie $(\text{CO})_5\text{Mo}\cdot\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ⁵ und $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁶ an der Phosphor-Stickstoff-Bindung gezielt mit Halogenwasserstoffen spalten lassen. Deshalb wurde zunächst aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ der Komplex $(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gewonnen. Seine Umsetzung mit HCl in Äther lieferte in guter Ausbeute den gewünschten Komplex (I).



Der Tricarbonylnickelkomplex des Dimethylchlorphosphins (II) liess sich dagegen durch direkte Umsetzung zwischen Nickeltriacarbonyl und Dimethylchlorphosphin erhalten.

(I) und (II) sind niedrigschmelzende, schwachfarbige, thermisch nur wenig stabile Verbindungen. Sie sind etwas luft- und recht hydrolyse-empfindlich. (II) zersetzt sich auch unter Stickstoff nach einiger Zeit unter CO-Entwicklung.

Tabelle 1 gibt die IR- und NMR-Spektren der Ausgangskomplexe an. Die IR-Auswahlregeln erlauben bei C_{3v} -Symmetrie für einen Tetracarbonyleisenkomplex drei und für einen Tricarbonylnickelkomplex zwei CO-Valenzschwingungen, wie es auch für $(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ⁷ und $(\text{CO})_3\text{Ni}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ⁸ beobachtet wurde. (I) und (II) zeigen jedoch beide ebenso viele CO-Valenzschwingungen wie die Moleküle CO-

TABELLE 1

IR- UND NMR-SPEKTREN DER AUSGANGSKOMPLEXE

Komplex	IR-Spektrum CO-Valenzschwingungen (cm^{-1})	NMR-Spektrum	
		$\delta(\text{P-CH}_3)$ (ppm)	$J(\text{PCH})$ (Hz)
$(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^a$	2065 st, 1978 st, 1937 sst	-1.17	8.7
$(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (I)	2072 st, 2002 st, 1960/1947 sst	-1.46	7.8
$(\text{CO})_3\text{Ni}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (II)	2084 st, 2008 sst, 1965 st	-1.51	2.8
freies $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2^b$		-0.94	5.5
freies $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$		-1.25	9.0

^a $\delta(\text{NCH}_3)$ -2.14 ppm, $J(\text{PNCH})$ 11.7 Hz

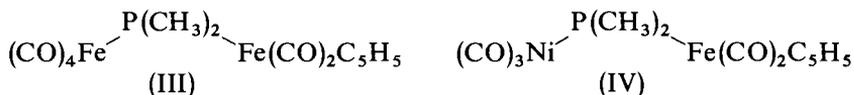
^b $\delta(\text{NCH}_3)$ -2.40 ppm, $J(\text{PNCH})$ 9.9 Hz

Gruppen enthalten. Der Ligand $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ stört also die Molekülsymmetrie so stark, dass der Effekt im IR-Spektrum sichtbar wird. Für den Komplex $(\text{CO})_4\text{Fe} \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist das nicht der Fall.

In den NMR-Spektren ist das Signal der P-Methyl-Gruppen gegenüber den freien Liganden um etwas mehr als 0.2 ppm zu negativem Feld verschoben. Das entspricht dem Übergang des Phosphors vom dreibindigen in den vierbindigen Zustand und wurde auch an anderen Komplexen des Dimethylchlorphosphins beobachtet³. Die P-C-H-Kopplungskonstanten variieren dagegen sehr unregelmässig. Während sie hier für $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ bei der Komplexbildung zunehmen, sind sie in allen Carbonylkomplexen des $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ kleiner als im freien Liganden.

II UMSETZUNGEN MIT $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$

(I) und (II) setzen sich glatt mit $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ um, wobei neben NaCl die gewünschten Zweikernkomplexe (III) und (IV) entstehen.



(III) und (IV) sind niedrigschmelzende, orangefarbige Verbindungen, die sich an der Luft langsam zersetzen. Zu (III) und (IV) analoge Komplexe mit einer Diphenylphosphino-Brücke sind bereits beschrieben. $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ wurde aus der freien metallorganischen Lewis-Base $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gewonnen⁹. $(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ entstand aus $(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ und $\text{ClFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ ¹⁰.

Versuche, diese beiden Darstellungsverfahren auf andere Metall-Carbonyl-Derivate auszudehnen, sind beschränkt durch die geringe Zahl stabiler freier metallorganischer Lewis-Basen und durch die geringe Reaktivität des koordinierten Diphenylphosphins^{9,10}. Mit unserem Verfahren konnten wir dagegen eine grosse Zahl phosphor- und arsenverbrückter Zweikernkomplexe darstellen^{3,11}.

In den IR-Spektren von (III) und (IV) lassen sich durch Vergleich mit bekannten Verbindungen¹¹ die Schwingungen der $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ -Einheit identifizieren. Die verbleibenden Banden ordnen sich dann zwanglos der anderen Carbonylmetall-Einheit zu (vgl. Tabelle 2). Die Übereinstimmung mit den IR-Spektren der verwandten diphenylphosphinverbrückten Komplexe ist mässig^{9,10}.

Die NMR-Spektren von (III) und (IV), vgl. Tabelle 3, zeigen im Vergleich zu (I) und (II) eine deutliche Verschiebung des P-Methyl-Signals, wobei die chemischen Verschiebungen sich vertauschen. Der Gang der P-C-H-Kopplungskonstanten bleibt dagegen erhalten. In beiden Fällen koppelt das Phosphoratom auch mit den Protonen der Cyclopentadienylringe.

Für (IV) beweist das Massenspektrum (vgl. Tabelle 4) die Zusammensetzung. Das Molekül-Ion wird beobachtet. Wie bei den meisten verbrückten Zweikernkomplexen werden zuerst alle CO-Gruppen abgegeben, ehe Methylgruppen abgespalten werden. Die einfachsten Gerüstfragmente $\text{Ni}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{FeC}_5\text{H}_5$ und $\text{Ni}-\text{P}-\text{FeC}_5\text{H}_5$ treten in hohen Intensitäten auf. Wird die Verdampfungstemperatur im Massenspektrometer gesteigert, so erhält man ab 80° als massenhöchstes Fragment ein Ion, dem die Formel $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ zukommt. Dieser Zerfall ent-

TABELLE 2

IR-SPEKTREN VON (III) UND (IV)

<i>CO-Valenzschwingungen (cm⁻¹)</i>					
<i>(CO)₄Fe- bzw. (CO)₃Ni-Gruppe</i>			<i>Fe(CO)₂C₅H₅-Gruppe</i>		
(III)	2065 m	1964 st	1928/1916 sst	2037 sst	1984 sst
(IV)	2067 st	2054 st	1976 sst	2027 sst	1985 sst

TABELLE 3

NMR-SPEKTREN VON (III) UND (IV)

	$\delta(PCH_3)$ (ppm)	$J(PCH)$ (Hz)	$\delta(C_5H_5)$ [ppm]	$J(PFeCH)$ [Hz]
(III)	-1.62	8.5	-4.12	1.7
(IV)	-1.39	4.8	-4.06	1.9

TABELLE 4

MASSENSPEKTRUM VON (IV) (70 eV, 20°)

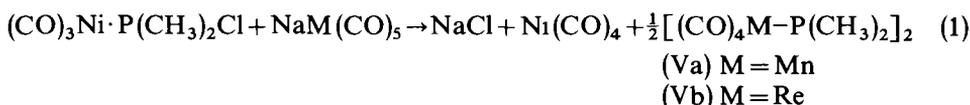
<i>Fragment</i>	<i>Masse</i>	<i>Rel. Int.</i>
P	31	14
PCH ₃	46	57
Fe	56	10
Ni	58	75
FeC ₅ H ₅	121	94
FePC ₅ H ₅	152	56
FePCH ₃ C ₅ H ₅	167	58
FeP(CH ₃) ₂ C ₅ H ₅	182	100
NiPFeC ₅ H ₅	210	100
NiPCH ₃ FeC ₅ H ₅	225	32
NiP(CH ₃) ₂ FeC ₅ H ₅	240	85
NiP(CH ₃) ₂ FeC ₅ H ₅ (CO)	268	63
NiP(CH ₃) ₂ FeC ₅ H ₅ (CO) ₂	296	32
NiP(CH ₃) ₂ FeC ₅ H ₅ (CO) ₃	324	38
NiP(CH ₃) ₂ FeC ₅ H ₅ (CO) ₄	352	10
NiP(CH ₃) ₂ FeC ₅ H ₅ (CO) ₅	380	7

spricht der thermischen und photochemischen Zersetzung der phosphinverbrückten Zweikerncarbonylkomplexe der VI. und VII. Nebengruppe³, die ebenfalls homonucleare Zweikernkomplexe liefert.

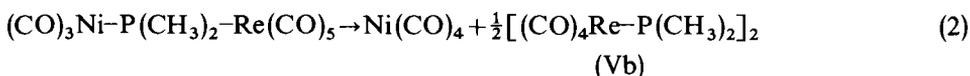
III. UMSETZUNGEN MIT NaMn(CO)₅ UND NaRe(CO)₅

Im Gegensatz zur Umsetzung mit NaFe(CO)₂C₅H₅ liefern die Reaktionen von (I) und (II) mit den Pentacarbonylmetallaten des Mangans und Rheniums nicht

die gewünschten Zweikernkomplexe. Für den Fall von (II) scheint die mangelnde Stabilität der Reaktionsprodukte dafür verantwortlich zu sein. Denn gemäss Gleichung (1) entstehen Nickeltetracarbonyl und die dimeren Carbonylkomplexe (V):



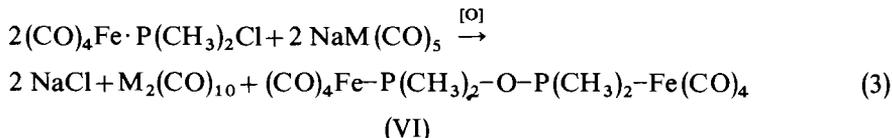
Die Komplexe (V) entstehen wahrscheinlich durch Disproportionierung der erwünschten Zweikernkomplexe, wie es Gl. (2) für die Rheniumverbindung beschreibt.



Die Disproportionierung entspricht den Ergebnissen bei der Darstellung schwefelverbrückter Zweikernkomplexe¹³ und bei der Thermolyse der arsen- und phosphorverbrückten Komplexe der VI. und VII. Nebengruppe³.

(Va) ist seit längerer Zeit bekannt¹², der Rheniumkomplex (Vb) ist neu. Er ist ein farbloser Feststoff, dessen IR-Spektrum Banden bei 2080_{st}, 2027_{sst} und 1977_{st} cm^{-1} und dessen NMR-Spektrum ein Pseudo-Triplett bei -1.68 ppm zeigt.

Anders verlaufen die Umsetzungen von (I) mit den Pentacarbonylmetallaten. Man findet als Produkte Mangan- bzw. Rheniumcarbonyl und den zweikernigen Eisenkomplex (VI). Gleichung (3) ist eine Möglichkeit, den Reaktionsablauf zu beschreiben.



M = Mn, Re

In diesem Falle scheint zu geringe Reaktivität der Ausgangsmaterialien für den Reaktionsablauf verantwortlich zu sein. Einmal sind $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ und $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ schwächere Nucleophile als $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5^-$ ^{14,15}, und zum anderen ist nach unseren Erfahrungen die As-Cl-Bindung reaktiver als die P-Cl-Bindung. Deshalb laufen mit dem zu (I) analogen Komplex $(\text{CO})_4\text{Fe} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ alle Umsetzungen mit Carbonylmetallaten glatt ab¹¹. Die Umsetzung (3) verläuft langsam und stellt somit eine Seitenreaktion dar, die bei reaktiveren Komponenten nicht ins Gewicht fällt.

Reaktion (3) ist nicht prinzipiell neu. Sie ist seit einiger Zeit bekannt für Umsetzungen von Chlorsilanen mit Carbonylmetallaten, bei denen sehr oft Disiloxane und dimere Metallcarbonyle entstehen¹⁶. Die Verwandtschaft von Verbindungen des vierwertigen Siliciums und fünfwertigen Phosphors wie R_3SiCl und $\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{Cl}$ erklärt den gleichen Reaktionsablauf. Umstritten ist die Herkunft des Sauerstoffs in Reaktion (3). Wir sind nicht der Ansicht, dass er aus Carbonylgruppen der Reaktionspartner stammt, denn die IR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen kaum Zersetzungsprodukte an. Eher wird er aus dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran abgespalten, denn bei den Umsetzungen werden nach Aussage der NMR-Spektren langkettige Alkane gebildet. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung ist die Tatsache, dass

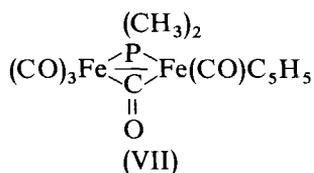
bei Chlorsilan-Umsetzungen in Cyclohexan kein Disiloxan gebildet wird¹⁷.

(VI) ist ein gelblichweisser Festkörper, der luftstabil und in organischen Lösungsmitteln recht gut löslich ist. Er zeigt im IR-Spektrum Banden bei 2072 st, 1990 m und 1948 sst cm^{-1} und im NMR-Spektrum ein Pseudotriplett bei -1.55 ppm. Komplexe wie (VI) entstehen sehr leicht bei Hydrolyse von Dimethylchlorphosphin- und Dimethylchlorarsin-Komplexen der Metallcarbonyle^{11,18}

IV. PHOTOLYSE UND THERMOLYSE DER ZWEIKERNKOMPLEXE

Die Nickelverbindung (IV) ist vollkommen stabil gegen Photolyse. Auch nach mehrstündiger UV-Bestrahlung konnte sie unzersetzt zurückgewonnen werden. Das steht im Gegensatz zu unseren bisherigen Erfahrungen, wonach Bestrahlung von basenverbrückten Zweikern-Carbonylkomplexen immer zu einer Reaktion führt. Die thermische Zersetzung von (IV) wird durch das Massenspektrum bei hohen Temperaturen angedeutet. Sie verläuft demnach analog Gleichung (2) unter Disproportionierung.

Die Photolyse von (III) führt zu einem für uns neuen Typ von Zweikernkomplexen. Es entsteht gemäss (4) unter Abspaltung von CO der Komplex (VII) mit Metall-Metall-Bindung, Phosphin- und CO-Brücke. (VII) ist schwarz, kristallin,

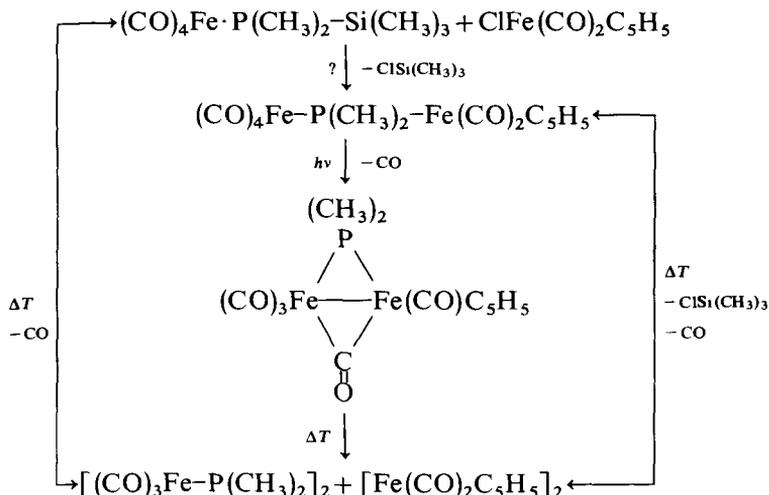


luft- und feuchtigkeitsstabil. Seine Struktur haben wir kristallographisch bewiesen¹⁹. Sein IR-Spektrum (CO-Valenzschwingungsbanden bei 2040 st, 1972 sst, 1965 st, 1946 st und 1806 m cm^{-1}) lässt das Brückencarbonyl erkennen. In seinem NMR-Spektrum ($\delta(\text{CH}_3) - 1.48$ ppm, $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) - 4.12$ ppm, $J(\text{PCH}) 12.1$ Hz, $J(\text{PFCH}) 0.9$ Hz) koppelt das Phosphoratom sowohl mit den Methylprotonen als auch mit den Cyclopentadienylprotonen. Gegenüber dem Komplex (III) ist das P-Methyl-Signal zu höherem Feld verschoben, was auf eine höhere Elektronendichte durch die Metall-Metall-Bindung hindeutet. Ein Komplex wie (VII) wird auch aus dem zu (III) analogen Diphenylphosphin-verbrückten Komplex gebildet^{9,10}. Die Photolyse des zu (III) analogen Komplexes mit einer Dimethylarsin-Brücke führt dagegen nicht zur Metall-Metall-Verknüpfung, sondern zur Disproportionierung¹¹.

Die Disproportionierung von (III) wird durch Erhitzen erreicht. Dabei bilden sich unter CO-Abspaltung $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ und der bekannte Zweikernkomplex $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ ²⁰. Diese Disproportionierung verläuft damit genau umgekehrt wie jene von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ ²¹, bei der die Bindung des Arsens zur $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ -Gruppe erhalten bleibt und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ freigesetzt wird.

Da auch beim Erhitzen von (VII) dieselben Produkte entstehen wie beim Erhitzen von (III), ist es möglich, dass (VII) eine Zwischenstufe der thermischen Zersetzung von (III) darstellt. Zu ähnlichen Schlüssen führt auch die Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (VIII) mit $\text{ClFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$, die einen neuen Weg

zu (III) erschliessen sollte. Diese Umsetzung läuft nur in der Hitze ab und führt direkt zu den bekannten Disproportionierungsprodukten. Auch hierbei können (III) und (VII) Zwischenprodukte sein. Gleichung (4) fasst die Thermolysereaktionen zusammen



Demnach ist auch (VII) eine nur mässig stabile Verbindung und erst die "symmetrischen" Zweikernkomplexe der Thermolyse (4) stellen die thermodynamischen Endprodukte der Reaktionsfolge dar.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt. NMR-Spektren wurden in Benzol auf einem Varian A60-Gerät, IR-Spektren in Cyclohexan in 0.1 mm-Flüssigkeitsküvetten auf einem Beckman IR 10-Gerät, Massenspektren auf einem Atlas-CH4-Gerät vermessen. Die Ausgangsmaterialien $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}^{22}$, $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2^{23}$, $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3^{24}$ und alle Metall-Carbonyl-Derivate²⁵ wurden nach Literaturvorschriften gewonnen.

(Dimethylamino)-dimethylphosphin-tetracarbonyleisen

3.20 g (8.8 mMol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 0.93 g (8.8 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{CH}_3)_2$ wurden in 20 cm³ Benzol 12 Stunden gerührt, anschliessend filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei 10⁻¹ mm abgezogen. Der verbleibende ölige Rückstand wurde bei 10⁻³ mm einer Mikrodestillation unterworfen. Bei einer Badtemperatur von 80–85° destillierte ein gelbes Öl, das bei 0° erstarrt. Schmp. 19–20°, Ausbeute 1.73 g (72%). (Gef.: C, 35.12; H, 4.73; N, 5.20. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{FeNO}_4\text{P}$ ber.: C, 35.20; H, 4.43; N, 5.13%).

Dimethylchlorphosphin-tetracarbonyleisen (I)

Zu 0.64 g (2.35 mMol) $(\text{CO})_4\text{Fe} \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ in 20 cm³ THF wurden unter Rühren 2.0 cm³ einer 0.348 M Lösung von HCl in Äther langsam getropft,

(48% Überschuss), wobei sich ein farbloser Niederschlag abschied. Dieser wurde abfiltriert und mit wenig THF zweimal nachgewaschen. Das Filtrat wurde eingedampft, der gelbe ölige Rückstand mit 20 cm³ Hexan versetzt, filtriert und auf 3 cm³ eingengt. Die sich dabei bildenden gelben Kristalle wurden abfiltriert und kurz im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 0.51 g (82%), Schmp. 45–46°. (Gef.: C, 26.91; H, 2.60. C₆H₆ClFeO₄P ber.: C, 27.26; H, 2.29%).

Dimethylchlorphosphin-tricarbonylnickel (II)

Zu 2.62 g (15.3 mMol) Ni(CO)₄ in 20 cm³ Hexan wurden unter Rühren 1.48 g (15.3 mMol) (CH₃)₂PCl gegeben, worauf heftige Gasentwicklung einsetzte. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde noch 1 Stunde gerührt und dann nach Kühlen auf –78° im Hochvakuum alles Flüchtige abkondensiert. Es verblieben 3.28 g (90%) farblose Kristalle, die beim Auftauen bei –10° schmelzen. (Gef.: C, 25.70; H, 3.07. C₅H₆Cl NiO₃P ber.: C, 25.25; H, 2.54%).

[Cyclopentadienyl(dicarbonyl)eisen(dimethylphosphid)]-tetracarbonyleisen (III)

0.81 g (3.1 mMol) (I) wurden in 10 cm³ THF gelöst, 7.8 cm³ einer 0.4 M Lösung von NaFe(CO)₂C₅H₅ in THF zugegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde verdampft, zum Rückstand 20 cm³ Hexan gegeben, filtriert und das Filtrat auf 5 cm³ eingengt. Bei –80° kristallisierten 0.97 g (77%) orangefarbenes (III) vom Schmp. 43–45°. Die Kristalle wurden abfiltriert und kurz im Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 39.37; H, 2.59; Fe, 27.09. C₁₃H₁₁Fe₂O₆P ber.: C, 38.47; H, 2.73; Fe, 27.52%).

[Cyclopentadienyl(dicarbonyl)eisen(dimethylphosphid)]-tricarbonylnickel (IV)

Zu 2.38 g (10.0 mMol) (II) in 10 cm³ THF wurden 50 cm³ einer 0.2 M Lösung von NaFe(CO)₂C₅H₅ in THF getropft und 12 Stunden gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Cyclohexan als Laufmittel chromatographiert. Die erste, gelbe Zone wurde vollständig mit Cyclohexan eluiert und das Lösungsmittel abgezogen. Das gewonnene orangegelbe Öl wurde in 20 cm³ Pentan gelöst und bei –80° kristallisiert. Man erhielt 1.86 g (49%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 18–20°, die bei –20° abfiltriert und unter Eiskühlung im Hochvakuum getrocknet wurden. (Gef.: C, 37.71; H, 3.45; Fe, 14.92. C₁₂H₁₁FeNiO₅P ber.: C, 37.85; H, 2.91; Fe, 14.67; Mol. Gew. gef. 380 massenspektrometr., ber.: 380.6)

Versuchte Darstellung von (Pentacarbonylmangandimethylphosphid)-tricarbonylnickel, (CO)₅Mn–P(CH₃)₂–Ni(CO)₃

0.72 g (3.0 mMol) (II) in 10 cm³ THF und 15 cm³ einer 0.2 M NaMn(CO)₅-Lösung in THF wurden 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend das Lösungsmittel abkondensiert. Im abkondensierten Anteil fand sich Ni(CO)₄, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert und ergab 0.28 g (41%) schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 237–240°. Das erhaltene Produkt erwies sich NMR- und IR-spektroskopisch identisch mit der von Hayter¹² dargestellten Verbindung [(CO)₄Mn–P(CH₃)₂]₂.

Versuchte Darstellung von (Pentacarbonylrheniumdimethylphosphid)-tricarbonylnickel
 $(\text{CO})_5\text{Re-P}(\text{CH}_3)_2\text{-Ni}(\text{CO})_3$

0.96 g (4.0 mMol) (II) in 10 cm³ THF und 20 cm³ einer 0.2 M NaRe(CO)₅-Lösung in THF wurden 12 Stunden gerührt und danach das Lösungsmittel abkondensiert. Im Kondensat wurde IR-spektrometrisch Ni(CO)₄ nachgewiesen. Der ölige Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert und ergab 0.22 g (16%) farblose Kristalle vom Schmp. 178°. CH-Analysen, NMR- und IR-Spektrum wiesen die Verbindung als das noch nicht beschriebene Dimere $[(\text{CO})_4\text{Re-P}(\text{CH}_3)_2]_2$ aus. (Gef.: C, 19.48; H, 1.34. C₆H₆O₄PRE ber.: C, 20.06; H, 1.68%).

Versuchte Darstellung von (Pentacarbonylmangandimethylphosphid)-tetracarbonyl-eisen

0.81 g (3.1 mMol) (I) und 15.5 cm³ einer 0.2 M Lösung von NaMn(CO)₅ wurden in 20 cm³ THF zwei Tage gerührt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Die Mutterlauge der Umkristallisation enthielt nach Aussage des IR-Spektrums vorwiegend Mn₂(CO)₁₀. Kristallisiert waren 0.50 g (68%) fast farbloses (CO)₄Fe-P(CH₃)₂-O-P(CH₃)₂-Fe(CO)₄ (VI) vom Schmp. 94°. (Gef.: C, 30.11; H, 2.52. C₁₂H₁₂Fe₂O₉P₂ ber.: C, 30.42; H, 2.55%).

Die Umsetzung von (I) mit NaRe(CO)₅ verlief analog und ergab (VI) und Re₂(CO)₁₀.

Photolyse von (IV)

0.38 g (1.0 mMol) (IV) wurden in 10 cm³ Benzol gelöst und in einem Duranglasgefäß mit einem Hanau TQ150-Brenner 2 Stunden bestrahlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnte das Ausgangsprodukt quantitativ zurückgewonnen werden.

[Cyclopentadienyl(carbonyl)eisen(μ-dimethylphosphid)]-μ-carbonyltricarbonyl-eisen (VII)

0.50 g (1.23 mMol) (III) wurden in 20 cm³ Benzol gelöst und in einem Duranglasgefäß aus 10 cm Entfernung unter kräftigem Rühren 2 Stunden bestrahlt, wobei sich die Lösung tief schwarz färbte und Gasentwicklung beobachtbar war. Das Lösungsmittel wurde verjagt und das Reaktionsprodukt aus 10 cm³ Benzol und 10 cm³ Hexan umkristallisiert. Man erhielt 0.28 g (60%) schwarze, glänzende, schwertförmige Kristalle vom Schmp. 105°, die abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. (Gef.: C, 37.77; H, 2.99; Fe, 29.01. C₁₂H₁₁Fe₂O₅P ber. C, 38.14; H, 2.93; Fe, 29.56%).

Thermolyse von (III)

0.37 g (1.0 mMol) (III) wurden in 10 cm³ Benzol eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Danach zog man das Lösungsmittel ab und der schwarzbraune Rückstand wurde mit heissem Cyclohexan extrahiert. Aus der erkalteten Lösung kristallisierten 0.10 g (58%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 219° aus, die nach IR- und NMR-Spektrum identisch mit der bereits bekannten Verbindung $[(\text{CO})_3\text{Fe-P}(\text{CH}_3)_2]_2$ ²⁰ waren. Im schwerlöslichen Rückstand wurde IR-spektroskopisch nur $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ ²⁶ nachgewiesen.

Die Thermolyse von (VII) führte unter gleichen Bedingungen zu denselben Produkten.

(Trimethylsilyldimethylphosphin)-tetracarbonyleisen (VIII)

0.70 g (1.93 mMol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 0.26 g (1.95 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ wurden in 5 cm^3 Benzol 6 Stunden gerührt, bis sich alles $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ aufgelöst hatte. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde bei etwa $80^\circ/10^{-2} \text{ mm}$ in einer Mikroapparatur destilliert. Es gingen 0.41 g (70%) dunkelgelbes Öl vom Schmp. 20° über. (Gef.: C, 35.30; H, 5.40. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{FeO}_4\text{PSi}$ ber.: C, 35.78; H, 5.00%.)

Umsetzung von (VIII) mit $\text{ClFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$

0.20 g (0.67 mMol) (VIII) und 0.14 g (0.67 mMol) $\text{ClFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ wurden in 5 cm^3 Benzol 10 Min. gekocht. Nach Abkühlen wurde filtriert, eingedampft und aus n-Heptan umkristallisiert. Dabei fiel ein Gemisch aus orangefarbigem und schwarzen Kristallen an, die mechanisch getrennt wurden. Beide Produkte zersetzten sich bei etwa 200° , ohne zu schmelzen. Ihre IR- und NMR-Spektren wiesen sie als $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ aus.

DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch eine Sachmittelspende unterstützt. Wir danken ferner Herrn Prof. Dr. H. Nöth für die grosszügige Förderung aus Institutsmitteln.

LITERATUR

- 1 H Vahrenkamp, *Chem Ber*, 106 (1973) 2570
- 2 H. Vahrenkamp, *Chem Ber.*, 105 (1972) 1486
- 3 W Ehrl und H Vahrenkamp, *Chem Ber*, 104 (1971) 3261
- 4 W. Ehrl und H Vahrenkamp, *Chem Ber*, 106 (1973) 2563
- 5 M Hoffer und W Marre, *Angew Chem*, 83 (1971) 174, *Angew Chem Intern Edit*, 10 (1971) 187
- 6 W. M Douglas und J K Ruff, *Synth Inorg. Metallorg Chem* 2 (1971) 151.
- 7 J. Dalton, I Paul, J G. Smith und F G A. Stone, *J Chem. Soc., A*, (1968) 1199
- 8 W. F Edgell und M. P. Dunkle, *Inorg. Chem*, 4 (1965) 1629.
- 9 R. J. Haines und C R Nolte, *J Organometal Chem*, 36 (1972) 163
- 10 K Yasufuku und H Yamazaki, *J Organometal Chem*, 28 (1971) 415
- 11 W Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem Ber*, 106 (1973) 2556
- 12 R. G Hayter, *J Amer Chem Soc.*, 86 (1964) 823
- 13 W Ehrl und H Vahrenkamp, *Chem Ber*, 101 (1972) 1471
- 14 E W Abel und F G A Stone, *Quart Rev*, 24 (1970) 498
- 15 M I. Bruce, D N Sharrocks und F G. A Stone, *J Chem Soc., A*, (1970) 680
- 16 M D Curtis, *Inorg Chem*, 11 (1972) 802
- 17 W Malisch, H Schmidbaur und M Kuhn, *Angew Chem*, 84 (1972) 538, *Angew. Chem Intern. Edit*, 11 (1972) 516
- 18 H. Vahrenkamp, *Chem Ber*, 105 (1972) 3574
- 19 H Vahrenkamp, *J Organometal Chem*, 63 (1973) 399
- 20 R G Hayter, *Inorg Chem*, 3 (1964) 711
- 21 W Ehrl und H Vahrenkamp, *Chem Ber*, 106 (1973) 2550
- 22 H E Ulmer, L C D Groeneweghe und L Maier, *J Inorg Nucl Chem*, 20 (1962) 82
- 23 A B Burg und P J Slota, *J Amer Chem Soc*, 80 (1958) 1107
- 24 J E. Byrne und C R. Russ, *J. Organometal Chem*, 22 (1970) 357
- 25 J J Eisch und R B King, *Organometallic Syntheses, Vol 1* Academic Press, New York, 1965
- 26 T S Piper, F A Cotton und G Wilkinson, *J Inorg Nucl Chem*, 1 (1955) 165