

Journal of Organometallic Chemistry, 112 (1976) 155–165
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOTOCHEMISCHE SYNTHESE VON H_2 - Fe_3 -KOMPLEXEN UND IHRE AKTIVITÄT BEI DER PHOTOKATALYTISCHEN HYDRIERUNG VON OLEFINEN UND DIENEN

INGRID FISCHLER *, ROSI WAGNER und ERNST A. KOERNER VON GUSTORF *

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim (Ruhr), Stiftstrasse 34-36 (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Dezember 1975)

Summary

The photochemical reaction of the trinuclear complex $Fe_3(CO)_{10}NSi(CH_3)_3$ under hydrogen leads to substitution of the bridging carbonyl group by two hydrogens. The resulting complex $H_2Fe_3(CO)_9NSi(CH_3)_3$ acts as a catalyst in the photochemical hydrogenation of olefins and dienes.

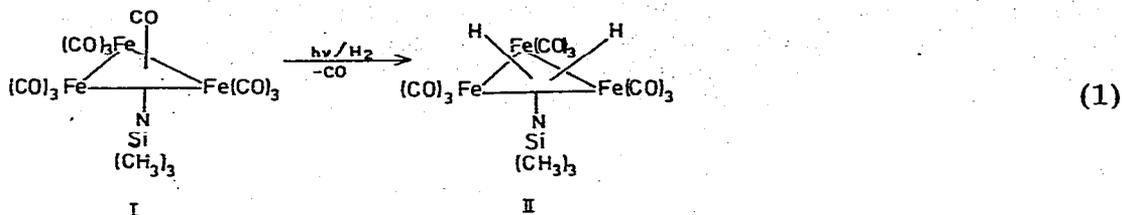
Zusammenfassung

Die photochemische Umsetzung des dreikernigen Komplexes $Fe_3(CO)_{10}NSi(CH_3)_3$ unter Wasserstoffatmosphäre führt zur Substitution des verbrückenden CO durch zwei Wasserstoffe. Der entstehende Komplex $H_2Fe_3(CO)_9NSi(CH_3)_3$ erweist sich als Katalysator bei der photochemischen Hydrierung von Olefinen und Dienen.

Übergangsmetallhydride spielen als Katalysatoren und Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung ungesättigter organischer Substrate eine wichtige Rolle [1,2]. Die Eigenschaften und die Reaktivität einkerniger Hydridometallkomplexe sind eingehend untersucht worden [3], dagegen gibt es nur wenige Beispiele für detaillierte Studien der katalytischen Aktivität von Clusterverbindungen bei Hydrierungen [4].

Im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen zur photokatalytischen Hydrierung mit Übergangsmetallkomplexen, insbesondere des Eisens und Chrms [5–8], haben wir daher Studien an Eisenclustern aufgenommen. Hier berichten wir über erste Ergebnisse mit einem H_2Fe_3 -Komplex, den wir photochemisch, ausgehend von $Fe_3(CO)_{10}NSi(CH_3)_3$ (I) [9], erhalten haben (Gl. 1).

* Verstorben September 1975.



μ_3 -Dihydrido- μ_3 -trimethylsilylnitren-tris(tricarbonyleisen)(3Fe—Fe) (II) entsteht in 94% iger Ausbeute bei Belichtung von I in Toluol unter Wasserstoffatmosphäre ($\lambda \geq 366$ nm). Die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ergab sich aus der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak ($M = 509$) sowie Fragmentationen, die der sukzessiven Abspaltung von CO entsprechen: 481 ($M - \text{CO}$), 453 ($M - 2\text{CO}$), 425 ($M - 3\text{CO}$), 341 ($M - 6\text{CO}$), 313 ($M - 7\text{CO}$), 285 ($M - 8\text{CO}$), 257 ($M - 9\text{CO}$). Daneben ist der gleichzeitige Verlust von CO-Gruppen und Wasserstoff zu beobachten: 451 ($M - 2\text{CO} - \text{H}_2$), 423 ($M - 3\text{CO} - \text{H}_2$), 395 ($M - 4\text{CO} - \text{H}_2$), 367 ($M - 5\text{CO} - \text{H}_2$), 339 ($M - 6\text{CO} - \text{H}_2$), 311 ($M - 7\text{CO} - \text{H}_2$), 283 ($M - 8\text{CO} - \text{H}_2$), 255 ($M - 9\text{CO} - \text{H}_2$).

Danach ist II eine Verbindung, in der ein CO in I durch zwei Wasserstoffe substituiert ist. Das IR-Spektrum zeigt nur Banden für terminale CO-Gruppen bei 2037, 2060, 2002, 2032 (Schulter), 1985, 2024 (Schulter), 2099 und 1973 cm^{-1} (nach abnehmender Intensität geordnet); die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung für die verbrückende CO-Gruppe in I bei 1743 cm^{-1} ist verschwunden, der Wasserstoff in II ist also in verbrückender Stellung koordiniert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in C_6D_6) weist neun Methylprotonen als Singulett bei $\tau = 9.48$ ppm auf, zwei an die Eisenatome koordinierten Wasserstoffe erscheinen als Singulett bei $\tau = 33.3$ ppm. Diese Daten sind mit der angegebenen Struktur von II vereinbar.

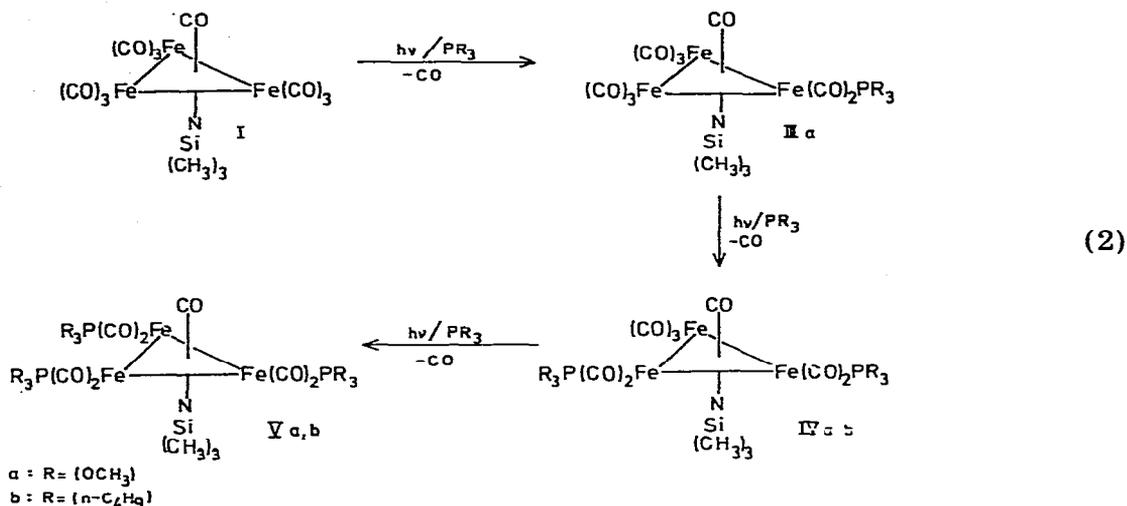
II bildet sich auch bei der thermischen Reaktion von I in Isopropanol/HCl bei 50°C oder bei der äusserst langsam verlaufenden Umsetzung von I in Toluol mit Wasserstoff im Dunkeln. In beiden Fällen ist die Ausbeute an II sehr gering.

Um zunächst einen weiteren Einblick in das photochemische Verhalten der Clusterverbindungen zu erhalten, haben wir I und II in Gegenwart von Phosphanen belichtet.

Photolyse von I in Gegenwart von PR_3

Photolyse von I in Gegenwart von Trimethylphosphit und Tri-*n*-butylphosphan führt im Gegensatz zur Bildung von II mit H_2 nicht zur Substitution des verbrückenden CO, sondern zu einer schrittweisen Substitution terminaler CO-Gruppen an den drei Eisenatomen (Gl. 2).

IVb und Vb wurden nicht in reiner Form isoliert, da überschüssiges Tri-*n*-butylphosphan weder durch Chromatographie noch Umkristallisation abgetrennt werden konnte. Alle phosphit- und phosphansubstituierten Komplexe zeigen im IR-Spektrum eine intensive Schwingung der verbrückenden CO-Gruppe im Bereich von $1620\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (s. Tab. 1). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IVa und Va, die zwei bzw. drei $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Liganden enthalten, weisen für die OCH_3 -Protonen ein Dublett auf (s. Tab. 2). Offensichtlich tritt nur die Kopplung mit einem Phosphor auf, die Phosphitliganden sind demnach an verschiedene Eisenatome koor-



diniert. (Zwei Phosphitliganden, die an das gleiche Eisenatom gebunden sind, geben ein andersartiges Aufspaltungsmuster [10].) Die UV-Daten der Clusterverbindungen sind in Tab. 3 aufgeführt.

Ob der Primärschritt bei der Photolyse von I in der Abspaltung eines terminalen oder des verbrückenden CO besteht, lässt sich zunächst nicht entscheiden.

Für das Auftreten von Produkten, die in verbrückender (II) oder terminaler (IIIa) Stellung substituiert sind, kann sowohl die schnelle Umlagerung einer koordinativ ungesättigten Spezies, als auch die Umlagerung eines primären Substitutionsproduktes verantwortlich sein, wie sie bereits bei einkernigen Komplexen beobachtet wurden [11,12].

Photolyse von II in Gegenwart von PR₃

Auch in II lassen sich photochemisch CO-Gruppen durch Phosphane ersetzen (Gl. 3). Eine V entsprechende Verbindung, in der drei Carbonylgruppen substituiert sind, konnte in diesem Fall nicht isoliert werden.

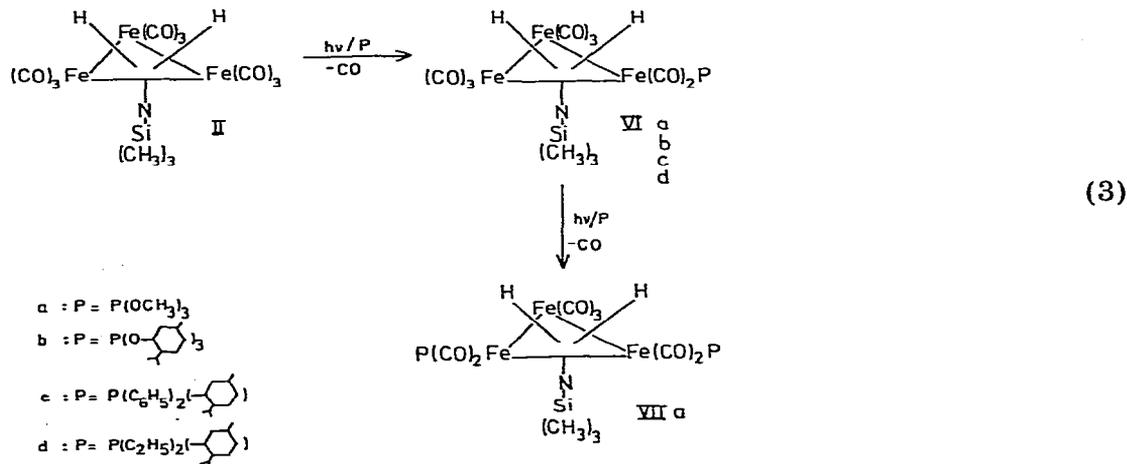


TABELLE 1

IR-DATEN DER SUBSTITUIERTEN CLUSTERVERBINDUNGEN

(nach abnehmender Intensität, angegeben in cm^{-1})

Verbindung	Lösungsmittel	$\nu(\text{CO})$ terminal	$\nu(\text{CO})$ verbrückend
IIIa	CCl_4	2031,5; 2014; 1999; 2071; 1973;	1700
IVa	CCl_4	2004; 1993; 2046,5; 1976; 1951;	1680
IVb	CCl_4	1981; 1975; 2035; 1964; 1927;	1650
Va	CCl_4	1976; 2015; 1931,5	1665, 1640
Vb	Pentan	1951; 1989; 1905;	1620
VIa	Hexan	2021; 1988; 2026; 2033; 1973; 2067; 1958;	
VIIb	Hexan	2021; 1988 (1982 Schulter); 2028; 2032;	
		1971 (1966 Schulter); 1955;	
VIc	Pentan	2014; 1980 (1975 Schulter); 1966;	
		(1960 Schulter); 1996; 2027;	
		(2033 Schulter); 2060; 1948;	
VIIa	Hexan	2018; 1988; 1973; 1955; 2046; 1925;	

Die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe VI und VII sind in Tab. 1 bzw. Tab. 2 angeführt (VIIa wurde nicht in reiner Form isoliert). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VIa erscheinen die beiden an Eisen koordinierten Wasserstoffe als Dublett ($J(\text{P},\text{H})$ 29 Hz), das heisst, die Verbindung besitzt eine symmetrische Struktur (A) oder es liegt ein System vor, in dem entweder die Wasserstoffe oder die $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Gruppe fluktuierend sind. In den Spektren der mit optisch aktiven Phosphanen substituierten Komplexe VIIb und VIc sind zwei Dubletts mit verschiedenen Intensitäten zu beobachten, was auf das Vorliegen von Dia-

TABELLE 2

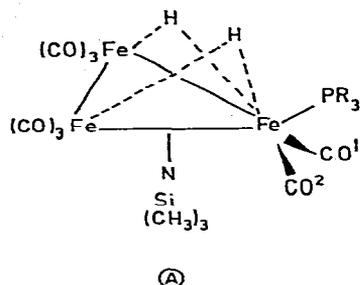
 $^1\text{H-NMR}$ -DATEN DER SUBSTITUIERTEN CLUSTERVERBINDUNGEN

Verbindung	Lösungsmittel	$\tau(\text{ppm})^a$					
		$\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{P}(\text{OMenthyl})_3$	PPh_2	Menthyl	Fe_3H_2
IIIa	C_6D_6	9.41(s)	6.72(d)				
IVa			($J(\text{P},\text{H})$ 11.5 Hz)				
	C_6D_6	9.26(s)	6.65(d)				
Va			($J(\text{P},\text{H})$ 11.5 Hz)				
	CDCl_3	9.41(s)	6.26(d)				
VIa			($J(\text{P},\text{H})$ 11 Hz)				
	CCl_4	9.4(s)	6.86(d)				32.3(d)
VIIb			($J(\text{P},\text{H})$ 11 Hz)				($J(\text{P},\text{H})$ 29 Hz)
	C_6D_6	9.36(s)		7.5(m)			31.8(d)
				8.55(m)			($J(\text{P},\text{H}) = 27.5$ Hz)
				9.05(m)			31.7(d)
	C_6D_6	b					($J(\text{P},\text{H}) = 27.5$ Hz)
VIc					2.3(m)	7.4(m)	31.6(d)
					3.0(m)	9.1(m)	($J(\text{P},\text{H})$ 22.5 Hz)
	C_6D_6	9.26(s)					31.55(d)
							($J(\text{P},\text{H})$ 22.5 Hz)
VIIa				6.72(d)			31.6(t)
	CCl_4	9.26(s)					($J(\text{P},\text{H})$ 22 Hz)
				($J(\text{P},\text{H})$ 11 Hz)			

^a (s) Singulett, (d) Dublett, (t) Triplett, (m) Multipllett. ^b Überlagerung mit den Protonen des Menthylrestes.

stereomerenpaaren hinweist. Daraus geht hervor, dass nicht das auf der Spiegelebene des Moleküls liegende CO (s. A) sondern CO(1) oder CO(2) durch PR₃ substituiert worden ist, und dass der PR₃-Ligand in dieser Stellung fixiert ist.

Die beiden hydridischen Wasserstoffe müssen daher eine unterschiedliche



Abschirmung erfahren, was bei einem nicht fluktuierenden Verhalten zu vier Dubletts führen sollte. Die vorliegenden ¹H-NMR-Daten sprechen daher für ein System, in dem die Wasserstoffe fluktuieren. (Im Fall von VIa bleibt das Aufspaltungsbild auch bis -70°C unverändert.)

Photokatalytische Hydrierungsreaktionen mit H₂Fe₃(CO)₉NSi(CH₃)₃ und H₂Fe₃(CO)₈PR₃NSi(CH₃)₃

Die leicht verlaufende Substituierbarkeit von CO in II legte es nahe, II mit Olefinen und Dienen umzusetzen, da Metallhydridolefin bzw. -dienkomplexe oft als Zwischenstufen in photokatalytischen Hydrierungsreaktionen mit Metallcarbonylen, wie z.B. Cr(CO)₆ und Fe(CO)₅ vermutet werden [3,8,13–15].

TABELLE 3

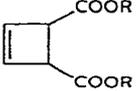
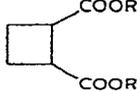
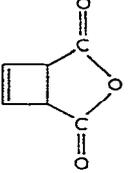
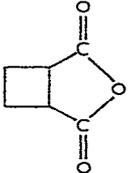
UV-DATEN DER DREIKERNIGEN EISENKOMPLEXE

Verbindung	Lösungsmittel	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$, in Klammern $\epsilon(1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$			
I	Hexan	23000 ^a	29100 ^b	33000	43000 ^a
		(2.95×10^3)	(7.3×10^3)	(1.27×10^4)	(2.85×10^4)
II	Äther	20900 ^a	26500 ^b	31300	41500 ^b
		(1.2×10^3)	(5.2×10^3)	(10^4)	(1.56×10^4)
IIIa	Hexan	23700 ^a	33500	41500 ^b	
		(3.33×10^3)	(1.41×10^4)	(2.61×10^4)	
IVa	Hexan	23500 ^a	32600	41500 ^a	
		(3.26×10^3)	(1.48×10^4)	(2.81×10^4)	
Va	Äther	24500 ^a	32500	41200 ^a	
		(2.82×10^3)	(1.26×10^4)	(2.0×10^4)	
VIa	Hexan	21000 ^a	30500		
		(1.05×10^3)	(8.3×10^3)		
VIb	Pentan	21000 ^a	31000		
		(1.34×10^3)	(1.03×10^4)		
VIIa	Hexan	21000 ^a	30000		
		(1.46×10^3)	(1.07×10^4)		

^a Schulter. ^b Schwach erkennbare Schulter.

TABELLE 4

HYDRIERUNGSREAKTIONEN MIT II

II (mMol)	Substrat (mMol)	Produkt (mMol)	Umsatz = Mol Produkt/ Mol II	Reaktionsbedingungen
II (0.22)	ASM (27.2)	PSM (22)	100	$h\nu/H_2/106$ Stdn. ^a
II (0.3)	ASM (13.5)	PSM (0.11)	0.37	im Dunkeln/ $H_2/72$ Stdn. ^a
II (0.32)	ASM (32)	PSM (3.9)	12.2	30 Min. $h\nu/98$ Stdn. im Dunkeln/ H_2 ^a
II (0.86)	DMB (47)	2,3-Dimethyl-1-buten(14.5) 2,3-Dimethyl-2-buten (7.8)	25.9	$h\nu/H_2/127$ Stdn. ^a
II (1)	DMB (55)	2,3-Dimethyl-2-buten (0.38)	0.38	im Dunkeln/ $H_2/108$ Stdn. ^a
II (0.94)	Cyclobuten (51)	Cyclobutan (40.1)	42.7	$h\nu/H_2/-40^\circ C/187$ Stdn. ^a
II (0.98)	 (17)	 ^c	17.3	$h\nu/H_2/143$ Stdn. ^a
II (0.55)	 (11.2)	 ^c	20.4	$h\nu/H_2/130$ Stdn. ^b

^a In Toluol. ^b In THF. ^c Produkte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert, das Substrat wurde quantitativ hydriert.

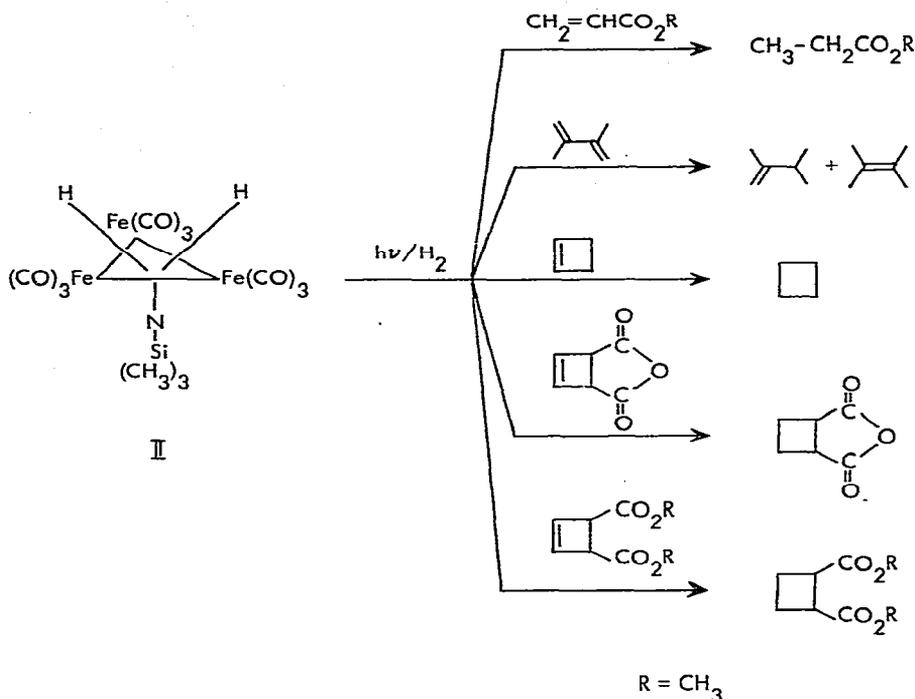
Photolyse von II in Gegenwart eines grossen Überschusses an Acrylsäuremethylester (ASM) unter Wasserstoffatmosphäre führte zu einer katalytisch ablaufenden Hydrierung, bei der 100 Mol Propionsäuremethylester (PSM) pro Mol II unter Aufnahme der entsprechenden Menge Wasserstoff entstanden. Neben Zersetzungsprodukten lag am Ende der Reaktion ein Gemisch von I und II vor. Umsetzung von II mit ASM unter Wasserstoff im Dunkeln führt dagegen zu keiner katalytischen Hydrierung (s. Tab. 4).

Weitere Verbindungen, die wir mit II photokatalytisch hydriert haben, sind 2,3-Dimethylbutadien (DMB), Cyclobuten, Cyclobutendicarbonsäuredimethylester und Cyclobutendicarbonsäureanhydrid (s. Tab. 4 und Schema 1).

Mit Dimethylbutadien entstand ein 1.8 : 1-Gemisch von 2,3-Dimethyl-1-buten und 2,3-Dimethyl-2-buten. 2,3-Dimethylbutan konnte nicht nachgewiesen werden. Auch bei der Photolyse von II in Gegenwart der reinen Dimethylbutene unter H_2 wurden nur geringe Mengen gesättigtes Produkt gebildet (0.3 Mol/Mol II). Eine Deutung des unterschiedlichen Verhaltens der Dimethylbutene im Vergleich z.B. zu Cyclobuten wird in anderem Zusammenhang gegeben werden [16].

Schliesslich haben wir die Möglichkeit einer asymmetrischen Hydrierung mit VIIb, VIc und VI d geprüft. Es zeigte sich jedoch, dass die phosphansubstituierten

SCHEMA 1



Komplexe nur noch geringe katalytische Aktivität besitzen (es werden 2–12 Mol ASM/Mol Komplex hydriert). Die Verbindungen sind daher nicht sonderlich als Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen geeignet.

Mechanistische Betrachtungen

Ein Mechanismus für die photokatalytische Hydrierung mit II wird in Fig. 1 am Beispiel des 2,3-Dimethylbutadiens vorgeschlagen. Die photochemische Abspaltung eines CO in II wurde indirekt durch Reaktion von II mit Phosphanen (Gl. 3) nachgewiesen. An das koordinativ ungesättigte Zwischenprodukt B lagert sich das Dien zu einem π -Komplex C an; anschliessend wird ein Wasserstoff unter Ausbildung eines Hydridmetall- σ -alkylkomplexes D übertragen. Die Bildung von 2,3-Dimethyl-2-buten neben 2,3-Dimethyl-1-buten kann über einen π -Allylkomplex E [17], in dem die Übertragung des zweiten Wasserstoffs sowohl auf das end- als auch das mittelständige C-Atom möglich ist, gedeutet werden. Untersuchungen von Strohmeier [18] über die Hydrierung von Maleinsäuredimethylester unter H₂, D₂ und H₂/HT mit IrCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₂ lieferten deutliche Hinweise, dass die Wasserstoffübertragung tatsächlich über die Stufen der reversiblen Bildung eines π -Komplexes und einer σ -Alkylzwischenstufe verläuft. Die IR-spektroskopische Beobachtung derartiger Zwischenprodukte bei -40°C ist uns nicht gelungen. Versuche, Komplexe wie C bzw. D durch Belichtung von II in Gegenwart eines ungesättigten Substrates in einer Matrix bei 10 K IR- und UV-spektroskopisch nachzuweisen, stehen noch aus.

Der photochemische Schritt in der katalytischen Hydrierung mit II ist die Abspaltung eines CO unter Bildung einer katalytisch aktiven Spezies; die weitere

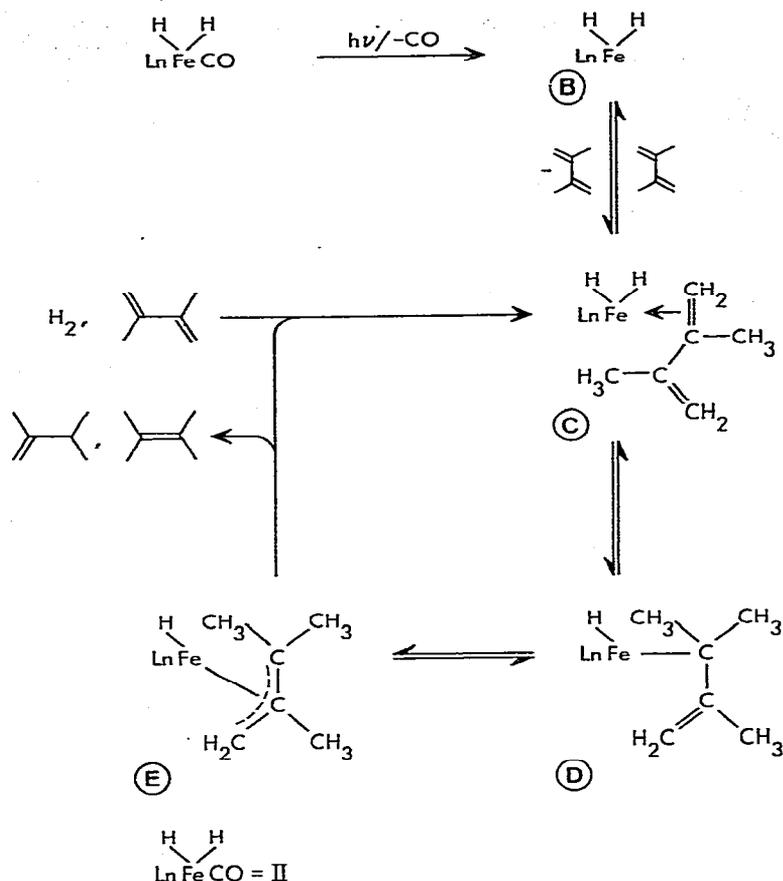


Fig. 1.

Hydrierungsreaktion verläuft im Dunkeln. Belichtet man II in Gegenwart von ASM kurze Zeit unter Durchleiten von H_2 (um das freiwerdende CO zu entfernen), so wird anschliessend auch im Dunkeln Wasserstoff aufgenommen. Die katalytische Hydrierung verläuft allerdings schlechter als bei konstanter Photolyse, was auf eine Desaktivierung der katalytisch aktiven Spezies, z.B. durch Reaktion mit CO, zurückgeführt werden kann.

Experimentelles

Die Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

NMR: Varian A 56/60, Bruker WH 90.

Massenspektren: MAT CH 5; IR: Perkin-Elmer 621 und 257;

UV: Modifizierte Ausführung des Bausch & Lomb Spectronic 505, SEM Brückl HRS 4001 C.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heiztischmikroskop bestimmt. Die Elementaranalysen hat das Mikroanalytische Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, ausgeführt.

Bei der Handhabung der Komplexverbindungen wurde Argon als Schutzgas benutzt.

Die Belichtungen wurden in einer Tauchlampenapparatur mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W ausgeführt.

Darstellung von II

0.904 g I (1.68 mMol) wurden in 150 ml Benzol gelöst und unter Wasserstoffatmosphäre belichtet ($\lambda \geq 366$ nm) *. Nach ca. 120 Stunden wurde die Lösung bei Raumtemperatur (10^{-2} Torr) eingengt. Der schwarzbraune Rückstand kann entweder durch Umkristallisieren aus Toluol ($20^\circ/-70^\circ\text{C}$) oder Chromatographie an Kieselgel (Eluierungsmittel Pentan) gereinigt werden. II fiel als schwarze Festsubstanz (0.8 g, 1.57 mMol, 93%) an, die sich bei 110°C zersetzt. Gef.: C, 28.46; H, 2.25; Fe, 33.00; N, 2.89; Si, 5.37; Mol. gew.: 496 (kryoskopisch in Benzol). $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{Si}$ ber.: C, 28.33; H, 2.18; Fe, 32.93; N, 2.75; Si, 5.52%; Mol. gew.: 509.

Belichtung von I in Gegenwart von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$

0.511 g I (0.95 mMol) wurden mit 1.07 g $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (8.6 mMol) in 200 ml Toluol belichtet ($\lambda \geq 366$ nm), bis 1 mMol CO (22.4 ml) freigesetzt war. Nachdem das Lösungsmittel und überschüssiges Phosphit abgezogen waren (10^{-2} Torr), wurde der rote Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan wurde restliches I eluiert, anschliessend mit Benzol zwei rote Verbindungen (IIIa und IVa).

IIIa: 0.268 g (0.42 mMol, 44.2%); F.p.: 90°C (Zersetzung). Gef.: C, 29.35; H, 3.28; Fe, 27.11; N, 2.29; P, 5.03; Si, 4.40; Mol. gew.: 610 (kryoskopisch in Benzol). $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Fe}_3\text{NO}_{12}\text{PSi}$ ber.: C, 28.56; H, 2.88; Fe, 26.56; N, 2.22; P, 4.91; Si, 4.45%; Mol. gew.: 631. Massenspektrum: 519 ($M - 4\text{CO}$), 491 ($M - 5\text{CO}$), 463 ($M - 6\text{CO}$).

IVa: 0.201 g (0.27 mMol, 28%); F.p.: 130°C (Zersetzung). Gef.: C, 28.75; H, 4.16; Fe, 23.41; N, 1.99; P, 8.65; Si, 3.86; Mol. gew.: 710 (kryoskopisch in Benzol). $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{Fe}_3\text{NO}_{14}\text{P}_2\text{Si}$ ber.: C, 28.09; H, 3.74; Fe, 23.05; N, 1.93; P, 8.52; Si, 3.86%; Mol. gew.: 727. Massenspektrum: 559 ($M - 6\text{CO}$), 531 ($M - 7\text{CO}$), 503 ($M - 8\text{CO}$).

Wird I (0.331 g, 0.6 mMol) mit 0.9 g $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (7.4 mMol) bis zum Ende der CO-Entwicklung in Toluol belichtet, so fällt eine rote Festsubstanz aus der Reaktionslösung aus. Abfiltrieren und Waschen mit 10 ml Pentan ergibt 0.363 g Va (0.44 mMol, 73%). F.p.: 140°C (Zersetzung). Gef.: C, 27.81; H, 4.83; Fe, 20.35; P, 11.21; N, 1.85; Si, 3.38; Mol. gew.: 826 (vaporimetrisch in Benzol). $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Fe}_3\text{NO}_{16}\text{P}_3\text{Si}$ ber.: C, 27.73; H, 4.41; Fe, 20.36; P, 11.29; N, 1.70; Si, 3.41%; Mol. gew.: 823. Massenspektrum: 823 (M), 795 ($M - \text{CO}$) 739 ($M - 3\text{CO}$), 711 ($M - 4\text{CO}$), 683 ($M - 5\text{CO}$), 627 ($M - 7\text{CO}$).

Die analoge Umsetzung von I mit $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ führte zu einem roten Öl. Chromatographie an Kieselgel lieferte zwei Substanzen, die IR-spektroskopisch als IVb und Vb identifiziert wurden, jedoch noch freies $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ enthielten.

Umsetzung von II mit PR_3

0.915 g II (1.79 mMol) wurden mit 1.04 g $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (8.3 mMol) in 150 ml Toluol belichtet ($\lambda \geq 366$ nm), bis die molare Menge CO freigesetzt war. Die

* Filterglas der Firma Glaswerk-Wertheim.

Lösung wurde eingengt (10^{-2} Torr) und der braune, feste Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan wurde restliches II, mit Pentan/Benzol (1 : 1) VIa und schliesslich mit Benzol VII erhalten.

VIa: 0.137 g (0.22 mMol, 12%). F.p.: Zersetzung ab ca. 160°C (Dunkelfärbung). Gef.: C, 28.10; H, 4.00; Fe, 26.10; N, 2.36; P, 4.95; Si, 4.30; Mol. gew.: 605 (massenspektroskopisch). $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Fe}_3\text{NO}_{11}\text{PSi}$ ber.: C, 27.80; H, 3.33; Fe, 27.73; N, 2.32; P, 5.12; Si, 4.64%; Mol. gew.: 605. Massenspektrum: 605 (*M*), 577 (*M* - CO), 549 (*M* - 2CO), 519 (*M* - 3CO - H_2), 491 (*M* - 4CO - H_2), 463 (*M* - 5CO - H_2), 435 (*M* - 6CO - H_2), 407 (*M* - 7CO - H_2), 379 (*M* - 8CO - H_2).

VIIa: 0.306 g (0.43 mMol, 24%). F.p.: Zersetzung ab ca. 150°C (Dunkelfärbung). Gef.: C, 27.56; H, 4.20; Fe, 23.85; N, 2.06; P, 8.81; Si, 4.09; Mol. gew.: 701 (massenspektroskopisch). $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Fe}_3\text{NO}_{13}\text{P}_2\text{Si}$ ber.: C, 27.42; H, 4.17; Fe, 23.90; N, 1.99; P, 8.84; Si, 4.00%; Mol. gew.: 701. Massenspektrum: 701 (*M*), 673 (*M* - CO), 645 (*M* - 2CO), 615 (*M* - 3CO - H_2), 587 (*M* - 4CO - H_2), 559 (*M* - 5CO - H_2), 531 (*M* - 6CO - H_2), 503 (*M* - 7CO - H_2).

Die Darstellung von VIb, VIc und VI d erfolgte analog zu VIa; die Verbindungen wurden ebenfalls durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. VIb wurde als rote kristalline Festsubstanz erhalten. F.p. 151°C (Zersetzung). Gef.: C, 50.15; H, 6.05; Fe, 16.92; N, 1.56; P, 3.20; Si, 2.67; Mol. gew.: 950 (vaporimetrisch in Benzol). $\text{C}_{41}\text{H}_{68}\text{Fe}_3\text{NO}_{11}\text{PSi}$ ber.: C, 50.35; H, 6.96; Fe, 17.19; N, 1.43; P, 3.17; Si, 2.86%; Mol. gew.: 977.6.

VIc ist eine dunkelrote Festsubstanz, die ab 104°C unter Zersetzung schmilzt. Gef.: C, 49.45; H, 4.65; Fe, 20.89; N, 1.81; P, 3.83; Si, 3.31; Mol. gew.: 805 (vaporimetrisch in Benzol). $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{Fe}_3\text{NO}_8\text{PSi}$ ber.: C, 49.21; H, 5.00; Fe, 20.80; N, 1.74; P, 3.84; Si, 3.49%; Mol. gew.: 805.

VI d (Mol. gew. 709) wurde nicht in reiner Form erhalten. Im Massenspektrum traten die Fragmentierungen 651 (*M* - 2CO - H_2), 623 (*M* - 3CO - H_2), 595 (*M* - 4CO - H_2), 567 (*M* - 5CO - H_2), 539 (*M* - 6CO - H_2), 511 (*M* - 7CO - H_2), 483 (*M* - 8CO - H_2) auf.

Hydrierungsreaktionen

Die photokatalytischen Hydrierungen wurden in einer Belichtungsapparatur, an die eine mit H_2 gefüllte Bürette angeschlossen war, unter kräftigem Rühren ausgeführt. Die Belichtung erfolgte bei Wellenlängen ≥ 366 nm. Die weiteren Reaktionsbedingungen sind in Tab. 4 angeführt.

Dank

Herrn Peter Ritterskamp danken wir für die Mitwirkung bei den präparativen Arbeiten, sowie Herrn Dr. Jörg Neuffer für die Bereitstellung der optisch aktiven Phosphane. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die grosszügige Förderung unserer Untersuchungen dankbar.

Literatur

- 1 B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-Interscience, London, 1973.
- 2 G. Dolcetti und N.W. Hoffmann, *Inorg. Chim. Acta*, 9 (1974) 269.
- 3 R.E. Harmon, S.K. Gupta und D.J. Brown, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 21.
- 4 A. Misono, Y. Uchida, K. Tamai und M. Hidai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40 (1967) 931; J. Norton, D.

- Valentine und J.P. Collman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7537; F. L'Eplattenier, P. Matthys und F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 342; D.R. Fahey, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 80; G. Pregaglia, A. Andreatta, G. Ferrari und R. Ugo, *Chem. Commun.*, (1969) 590.
- 5 J.C. Hogan, *Dissertation*, Boston College, 1969; *Diss. Abstr.* 30B, 4012 B; E.A. Koerner von Gustorf und J.C. Hogan, in Vorbereitung
 - 6 E.A. Koerner von Gustorf, I. Fischler, F.-W. Grevels, D. Schulz und R. Wagner, 6th. Intern. Conf. Organometal. Chem., Amherst, 1973, Abstr. 46.
 - 7 E.A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, M.K. Das, O. Jaenicke und R. Knoesel, IV. IUPAC-Symposium on Photochemistry, Baden-Baden, 1972, Abstr. 127.
 - 8 I. Fischler, M. Budzwait und E.A. Koerner von Gustorf, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 325.
 - 9 E.A. Koerner von Gustorf und R. Wagner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 968. B L. Barnett und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 969.
 - 10 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
 - 11 J.K. Burdett, R.N. Perutz, M. Poliakoff und J.J. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 157.
 - 12 R.K. Sheline und H. Mahnke, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 337.
 - 13 G. Plathbrood und L. Wilputte-Steinert, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 199.
 - 14 M.A. Schroeder und M.S. Wrighton, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) C29.
 - 15 J. Ogata und A. Misono, *J. Chem. Soc. Japan*, 85 (1964) 753.
 - 16 F.-W. Grevels und E.A. Koerner von Gustorf, in Vorbereitung
 - 17 E.A. Koerner von Gustorf und F.-W. Grevels, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 13 (1969) 366.
 - 18 W. Strohmeier und W. Diehl, *Z. Naturforsch., B*, 28 (1972) 207.