

## REAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN LIGANDEN

### XXI \*. EISEN-KOMPLEXE MIT DISTICKSTOFF- UND STICKSTOFFWASSERSTOFF-LIGANDEN; SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON $[C_5H_5Fe(dppe)L]X^{**}$ ( $L = N_2, N_2H_4, NH_3, CO, ACETON, THF, H^-, Cl^-$ ; $X = Cl^-, PF_6^-$ )

DIETER SELLMANN \* und ERNST KLEINSCHMIDT

*Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der GH Paderborn, Warburger Str. 100, 4790 Paderborn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 20. Mai 1977)

#### Summary

The  $[C_5H_5Fe(CO)dppe]^+$  cation,  $[dppe = (C_6H_5)_2PC_2H_4P(C_6H_5)_2]$ , is synthesized conveniently by a novel method. Adding a few drops of tetrahydrofuran to a solid mixture of  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$  and dppe yields  $[C_5H_5Fe(CO)dppe]Cl$  in a spontaneous and quantitative reaction; reprecipitation with  $NH_4PF_6$  leads to  $[C_5H_5Fe(CO)dppe]PF_6$ , which on UV irradiation splits off the CO ligand in solution yielding the highly reactive complex ion  $[C_5H_5Fe(dppe)]^+$ .  $[C_5H_5Fe(dppe)]^+$  coordinates a large variety of molecules, especially  $N_2$ ,  $N_2H_4$  and  $NH_3$ . UV irradiation of  $[C_5H_5Fe(CO)dppe]Cl$  in acetone yields via the isolable intermediate  $[C_5H_5Fe(acetone)dppe]Cl$  the complex  $[C_5H_5Fe(Cl)dppe]$ . Attempts to reduce the  $N_2$ -complex  $[{C_5H_5Fe(dppe)}_2N_2](PF_6)_2$  lead only with  $NaBH_4$  to a definite product, the hydride complex  $[C_5H_5Fe(H)dppe]$ . IR and  $^1H$  NMR data show that the  $\sigma-\pi$  ligand  $N_2$  influences the  $[C_5H_5Fe(dppe)]^+$  system in practically the same way as the  $\sigma$ -ligands  $NH_3$  and  $N_2H_4$  do; they show further that in the  $N_2$  complex the electron density at the iron center is higher than in the CO complex.

#### Zusammenfassung

Das  $[C_5H_5Fe(CO)dppe]^+$ -Kation,  $[dppe = (C_6H_5)_2PC_2H_4P(C_6H_5)_2]$ , lässt sich nach einer neuen Methode bequem synthetisieren. Versetzen eines Gemisches von festem  $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$  und dppe mit einigen Tropfen Tetrahydrofuran liefert  $[C_5H_5Fe(CO)dppe]Cl$  in spontaner und quantitativer Reaktion; Umfällen

\* XX. Mitteilung s. Lit. 1.

\*\*  $dppe = (C_6H_5)_2PC_2H_4P(C_6H_5)_2$ .

mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  führt zu  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}]\text{PF}_6$ , das in Lösung bei UV-Bestrahlung den CO-Liganden abspaltet und das hochreaktive  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})]^+$ -Ion ergibt.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})]^+$  koordiniert eine grosse Vielfalt von Molekülen, insbesondere  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{NH}_3$ . UV-Bestrahlung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}]\text{Cl}$  in Aceton liefert über die isolierbare Zwischenstufe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{aceton})\text{dppe}]\text{Cl}$  den Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{Cl})\text{dppe}]$ . Versuche, den  $\text{N}_2$ -Komplex  $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\}_2\text{N}_2](\text{PF}_6)_2$  zu reduzieren, führen nur mit  $\text{NaBH}_4$  zu einem definierten Produkt, dem Hydrid-Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{H})\text{dppe}]$ . IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten zeigen, dass der  $\sigma$ - $\pi$ -Ligand  $\text{N}_2$  das  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})]^+$ -System praktisch in gleicher Weise beeinflusst wie die  $\sigma$ -Liganden  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$ , und dass im  $\text{N}_2$ -Komplex die Elektronendichte am Eisenzentrum grösser ist als im CO-Komplex.

## 1. Einleitung

Frühere Versuche, den zu  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{N}_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$  isoelektronischen Eisen-Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}_2]^+$  durch Oxidation von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  darzustellen, hatten stets zu Folgeprodukten des intermediär wahrscheinlich gebildeten  $\text{N}_2$ -Komplexes geführt, wie z.B.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$  [2].

Häufig bewirken jedoch Phosphane als Coliganden eine Stabilisierung von Metall- $\text{N}_2$ -Bindungen [3]; so konnte Silverthorn z.B. mit dem stark nucleophilen Diphosphan  $(\text{CH}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{dmpe})$  bei der Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{J})\text{dmpe}]$  mit  $\text{TIBF}_4$  und  $\text{N}_2$  erfolgreich  $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dmpe})\}_2\text{N}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  darstellen, den zu  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}_2]^+$  isoelektronischen Zweikern- $\text{N}_2$ -Komplex [4]. Die gleiche Reaktion liess sich jedoch mit dem analogen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{J})\text{dppe}]$  nicht beobachten [5], wofür die geringere Nucleophilität des dppe-Liganden verantwortlich gemacht werden konnte. Da uns durch eine verblüffend einfache Synthese das  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}]^+$ -Ion bequem zugänglich wurde, haben wir noch einmal versucht,  $\text{N}_2$ -Komplexe auch von dem  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})]^+$ -System zu erhalten; als Syntheseweg bot sich die an  $\text{ArenCr}(\text{CO})_3$ -Komplexen gefundene photochemische Substitution von CO durch  $\text{N}_2$  an [6].

## 2. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$

Das  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}]^+$ -Kation liess sich bisher nur auf umständlichem Wege in relativ niedrigen Ausbeuten erhalten [5,7,8]. Die noch bequemste Methode war die photochemische Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  mit dppe in THF nach Gl. 1, bei der eine Ausbeute von ca. 75% erzielt wird [8].

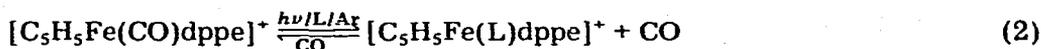


Bei dem Versuch, diese Reaktion nachzuvollziehen, wurde nun beobachtet, dass die Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  mit dppe auch ohne Bestrahlung und praktisch ohne Lösungsmittel im festen Zustand erfolgt. Wenn man bei Raumtemperatur auf ein Gemisch von festem  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  und dppe wenige Tropfen THF gibt, setzt bereits vor der vollständigen Benutzung des Gemisches eine so heftige Reaktion ein, dass innerhalb weniger Sekunden gemäss Gl. 1 auch ohne Bestrah-

lung die Gesamtmenge CO freigesetzt und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}]\text{Cl}$  in praktisch quantitativer Ausbeute gebildet wird. Auflösen des Produktes in Methanol und Umfällen mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  liefern  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$  [9].

### 3. Ligandenaustauschreaktionen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L})\text{dppe}](\text{PF}_6)$ (L = CO, Aceton, THF, $\text{N}_2$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ und $\text{NH}_3$ )

Unter Argon ergibt  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$  in THF bzw. Aceton bei UV-Bestrahlung nach Gl. 2 die entsprechenden Solvenskomplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L})\text{dppe}]^+$  (L = THF, Aceton). Die anfänglich gelbe Lösung verfärbt sich dabei nach blau bzw. schwarz. Die Solvenskomplexe ergeben mit CO die Ausgangsverbindung



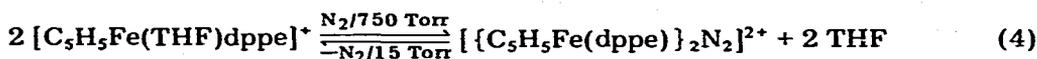
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$  zurück.

Sowohl der THF- als auch der Aceton-Komplex sind in festem Zustand, auch an Luft, längere Zeit beständig, in Lösung sind sie jedoch hochreaktiv. Während der THF-Komplex in allen Lösungsmitteln ausser THF auch bei Temperaturen um  $-80^\circ\text{C}$  spontane Zersetzung erleidet, lässt sich der Aceton-Komplex durch Umkristallisation aus argongesättigtem THF reinigen.

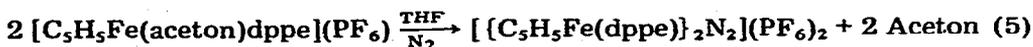
Bei Gegenwart molekularen Stickstoffs liefert die UV-Bestrahlung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$  in THF keine blauen, sondern orangefarbene Lösungen; es bildet sich sofort der  $\text{N}_2$ -Komplex gemäss Gl. 3. Beim Einleiten von CO in



eine solche Lösung wird der  $\text{N}_2$ -Ligand wieder verdrängt und der Ausgangskomplex zurückgebildet. Die Bildung der  $\text{N}_2$ -Komplexes in THF ist abhängig vom  $\text{N}_2$ -Partialdruck; leitet man z.B. durch die blaue, argongesättigte Lösung des THF-Komplexes  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{THF})\text{dppe}](\text{PF}_6)$  Distickstoff, so schlägt die blaue Farbe der Lösung wegen der Bildung des  $\text{N}_2$ -Komplexes  $\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\}_2\text{N}_2\}(\text{PF}_6)_2$  sofort nach orange um. Beim Evakuieren des Reaktionskolbens nimmt die Reaktionslösung innerhalb von 30–60 Sekunden wieder ihre ursprüngliche blaue Farbe an. Dieser reversible Farbwechsel lässt sich am besten mit dem Gleichgewicht gemäss Gl. 4 deuten:



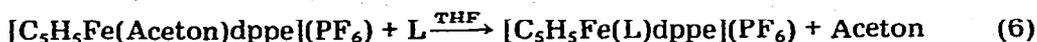
Da  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$  in THF nur wenig löslich ist und zudem die CO-Abspaltung auch bei mehrstündiger Bestrahlung nur schleppend und unvollständig erfolgt, ist für die Synthese von  $\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\}_2\text{N}_2\}(\text{PF}_6)_2$  die Bestrahlung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$  in Aceton vorzuziehen. Dabei entsteht als Hauptprodukt nach Gl. 2 zunächst der Aceton-Komplex. Dieser lässt sich jedoch in THF nach Gl. 5 praktisch quantitativ in den  $\text{N}_2$ -Komplex überführen:



Der  $\text{N}_2$ -Komplex fällt dabei wegen seiner geringen Löslichkeit in THF bereits

teilweise aus; nach dem Abziehen des Lösungsmittels und mehrmaligem Waschen mit THF/Äther wird er als orangefarbenes Pulver erhalten, das bei Raumtemperatur an Luft beständig ist. Der  $N_2$ -Komplex ist nur in Aceton gut löslich, reagiert jedoch bei Temperaturen oberhalb von  $-20^\circ\text{C}$  im Umkehrung der Gl. 5 unter  $N_2$ -Entwicklung zum Aceton-Komplex zurück.

Der Aceton-Komplex  $[C_5H_5Fe(\text{Aceton})dppe](PF_6)$  stellt eine gut geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese weiterer Derivate dar; beim Versetzen einer argongesättigten THF-Lösung von  $[C_5H_5Fe(\text{Aceton})dppe](PF_6)$  mit  $N_2H_4$  bzw.  $NH_3$  erhält man z.B. nach Gl. 6 die roten Lösungen der korrespondierenden Hydrazin- und Ammoniak-Komplexe. Sie fallen beim Abkühlen der Lö-



( $L = N_2H_4, NH_3$ )

sungen in Form der THF-Solvate  $[ \{ C_5H_5Fe(L)dppe \} (PF_6) \cdot THF ]$  als rote Kristalle aus, die bei Raumtemperatur beständig sind.

Ungeklärt ist bislang, warum im einen Fall Einkern-, im anderen Fall aber Zweikern-Komplexe gebildet werden. So gelingt es z.B. nicht, den Zweikern-Hydrazin-Komplex  $[ \{ C_5H_5Fe(dppe) \}_2 N_2H_4 ] (PF_6)_2$  zu erhalten, weder durch Einsatz eines Unterschusses an Hydrazin, noch durch Umsetzung des  $N_2H_4$ -Einkern-Komplexes mit dem Aceton-Komplex. Ebensovienig lässt sich der  $N_2$ -Einkern-Komplex  $[C_5H_5Fe(N_2)dppe]^+$  durch Umsetzung des Aceton-Komplexes mit  $N_2$  bei erhöhtem Druck, noch durch Oxidation von  $[C_5H_5Fe(N_2H_4)dppe]^+$  erhalten. Man erhält dabei im ersten Fall den Zweikern- $N_2$ -Komplex, im zweiten Fall lediglich braune Zersetzungsprodukte.

#### 4. Reduktionsversuche an $[ \{ C_5H_5Fe(dppe) \}_2 N_2 ] (PF_6)_2$

Versuche, den  $N_2$ -Liganden in  $[ \{ C_5H_5Fe(dppe) \}_2 N_2 ] (PF_6)_2$  zu reduzieren, schlugen fehl. Weder bei der Umsetzung mit starken Mineralsäuren wie HCl oder HBr, mit Zn/HCl oder  $Na_2S_2O_4$  noch mit  $NaBH_4$  konnte die Bildung von NH-Bindungen beobachtet werden. Man erhält stattdessen Zersetzungsprodukte, die nicht mehr CO anlagern und  $[C_5H_5Fe(CO)dppe]^+$  bilden können. Lediglich die Umsetzung mit  $NaBH_4$  führt zu einem definierten Reaktionsprodukt, dem Hydrid-Komplex  $[C_5H_5Fe(H)dppe]$ , der wahrscheinlich durch nucleophile Substitution des  $N_2$ -Liganden nach Gl. 7 gebildet wird.  $[C_5H_5Fe(H)dppe]$  fällt



dabei in hellgelben, stark elektrostatischen Kristallen an.

#### 5. UV-Bestrahlung von $[C_5H_5Fe(CO)dppe]Cl$

Bestrahlt man  $[C_5H_5Fe(CO)dppe]Cl$  in Aceton unter Argon, so verläuft die CO-Abspaltung und Aceton-Komplexierung zunächst ähnlich wie mit dem  $PF_5^-$  Salz (Gl. 8). Nimmt man das Chlorid-Salz jedoch in Gegenwart von  $N_2$  in



TABELLE 1  
<sup>1</sup>H-NMR- UND IR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(L)<sub>2</sub>dppe](PF<sub>6</sub>)-KOMPLEXE (t = triplet; m = multiplett)

Komplex	Chem. Verschiebung in ppm <sup>a</sup>				IR (KBr) (cm <sup>-1</sup> )	Farbe
	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	δ(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	δ(Sonstige)		
[CpFe(THF)dppe]PF <sub>6</sub>	4,56	7,70	2,63			blau
[CpFe(Aceton)dppe]PF <sub>6</sub>	(t)	(m)	2,73	2,2 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	1710 (ν(C=O))	graphit
[CpFe(CO)dppe]PF <sub>6</sub>	5,08	7,51	2,08	—	1970 (ν(C≡O))	gelb
[CpFe(dppe)] <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	(t)	(m)	2,76	—	2040 (ν(N <sub>2</sub> )) (Raman)	orange
[CpFe(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )dppe]PF <sub>6</sub> · THF	4,50	7,70	2,53	3,70 (m) } THF	3185, 3270 } (ν(NH))	rot
[CpFe(NH <sub>3</sub> )dppe]PF <sub>6</sub> · THF	(t)	(m)	2,32	1,82 (m)	3320, 3380	rot
[CpFe(H)dppe] <sup>b</sup>	4,53	7,75	2,90	3,70 (m) } THF	3285 (ν(NH))	
[CpFe(Cl)dppe] <sup>c</sup>	(t)	(m)	2,66	1,82 (m)	3350	
	4,25	7,40	2,02	0,75 NH <sub>3</sub>	1860 (ν(Fe-H))	gelb
	(t)	(m)	1,77	-25,6 (Fe-H)		vinlett
	3,26	7,26	1,93	—		
	(t)	(m)	1,70			

<sup>a</sup> In Aceton-d<sub>6</sub>, bezogen auf TMS. <sup>b</sup> In Benzol-d<sub>6</sub>. <sup>c</sup> In CDCl<sub>3</sub>.

THF auf, so verfärbt sich die Lösung langsam violett, wobei nach Gl. 9  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{Cl})\text{dppe}]$  gebildet wird. Es wird nach Abziehen zur Trockne und Waschen mit



Aceton in Form violetter sehr beständiger Kristalle von  $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{Cl})\text{dppe}\} \cdot \text{Aceton}]$  isoliert, die beim Waschen mit THF  $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{Cl})\text{dppe}\} \cdot \text{THF}]$  ergeben.

## 6. Spektroskopische Daten

Die charakteristischen IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten der beschriebenen Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die IR-Spektren (KBr) sind durchweg sehr bandenreich und zeigen nur wenige typische Absorptionen, z.B. die  $\nu(\text{NH})$ -Banden des  $\text{N}_2\text{H}_4$ - und  $\text{NH}_3$ -Komplexes, die  $\nu(\text{CO})$ -Banden von CO- und Aceton-Komplex sowie die intensive  $\nu(\text{FeH})$ -Bande von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{H})\text{dppe}]$ . Bei allen  $\text{PF}_6^-$ -Salzen ist zudem die intensive  $\nu(\text{PF})$ -Absorption des  $\text{PF}_6^-$ -Anions zwischen 850 und 950  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten.

Da  $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\}_2\text{N}_2](\text{PF}_6)_2$  im IR-Spektrum keine, im Raman-Spektrum aber eine sehr intensive  $\nu(\text{N}_2)$ -Bande bei 2040  $\text{cm}^{-1}$  aufweist, dürfte der Komplex eine zentrosymmetrische  $[\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Fe}]$ -Einheit aufweisen.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen teilweise Resonanzsignale auf, die sich überlagern; so lassen sich z.B. im Spektrum von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{dppe}]\text{PF}_6$  die Resonanzsignale der  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Protonen nicht einwandfrei zuordnen, da sie von den THF-Signalen und den  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Signalen des dppe-Liganden überlagert werden.

Auffallend ist die chemische Verschiebung der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen der  $\text{N}_2$ - und CO-Komplexe im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Für  $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\}_2\text{N}_2](\text{PF}_6)_2$  beobachtet man die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Resonanz bei  $\delta$  4.50 ppm, für  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}]\text{PF}_6$  dagegen bei  $\delta$  5.08 ppm. Das Signal der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen ist also im  $\text{N}_2$ -Komplex gegenüber dem CO-Komplex und mehr als 0.5 ppm zu höherem Feld verschoben, was darauf hinweist, dass die Substitution von CO durch  $\text{N}_2$  die Elektronendichte am Zentralmetall erhöht. Diese Beobachtung wurde bereits an den Komplexpaaren  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$  und  $\text{ArenCr}(\text{CO})_3/\text{ArenCr}(\text{CO})_2\text{N}_2$  gemacht; der Unterschied der chemischen Verschiebung der Ringprotonen bei diesen Komplexen ist jedoch wesentlich geringer, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass sie noch CO-Liganden enthalten, die einen Teil der Elektronendichte vom Metall aufnehmen können [3,6,10].

Da Phosphan-Liganden weniger gut als CO-Liganden zur Rückbindung geeignet sind, lässt sich also die Erhöhung der Elektronendichte am Zentralmetall bei der Substitution eines CO- durch einen  $\text{N}_2$ -Liganden im Fall von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}]^+$  und  $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\}_2\text{N}_2]^{2+}$  besonders gut und unverfälscht beobachten.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen der  $\text{N}_2$ -,  $\text{N}_2\text{H}_4$ - und  $\text{NH}_3$ -Komplexe zeigt ausserdem, dass der  $\text{N}_2$ -Ligand bezüglich seiner Ligandeneigenschaften im Fall des  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})]^+$ -Systems mehr den reinen  $\sigma$ -Donoren  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{NH}_3$  als dem isoelektronischen CO ähnelt.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Allgemeines

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem JEOL-C 60 HL-Gerät der Fa. Japan Electron Optics Lab. Co. Ltd. aufgenommen.

IR-Spektren von Festsubstanzen wurden in KBr auf dem Spektrometer IR 10 der Fa. Bechman Instruments, Lösungsspektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich auf dem PE 21 der Fa. Perkin—Elmer in NaCl- bzw.  $\text{CaF}_2$ -Küvetten vermessen.

Die Raman-Messungen werden freundlicherweise von Herrn Dr. Kiefer, Physikalisches Institut der Universität München, durchgeführt. Alle Untersuchungen erfolgten, soweit nicht anders vermerkt, unter Ausschluss von Luft in  $\text{N}_2$ - oder Ar-gesättigten Lösungsmitteln. Die Lösungsmittel wurden über Na bzw.  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und destilliert.

Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 W Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. Alle Photoreaktionen wurden IR-spektroskopisch laufend verfolgt.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  und dppe wurden von der Pressure Chemical Company Pittsburgh, U.S.A., bezogen,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  wurde nach Dombek und Angelici [11] dargestellt.

### 7.2. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$

2.1 g (10.0 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  und 4.2 g (10.2 mmol) dppe werden in einem offenen Gefäß innig vermengt. Unter leichtem Schütteln werden mit einer Pipette etwa 10 ml THF zugetropft. Im Verlauf von etwa 30 sec entsteht unter heftiger Gasentwicklung ein gelber zähflüssiger Brei. Setzt die Reaktion beim Eintropfen des THF nicht sofort ein, oder verläuft sie nur unvollständig, ist die Aufschlammung kurz auf etwa  $50^\circ\text{C}$  zu erwärmen, um einen vollständigen Reaktionsablauf innerhalb weniger Sekunden zu erzielen.

Das THF wird am Wasserstrahlvakuum abgezogen, der Rückstand in 50 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 1.8 g (11.0 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in 5 ml Methanol versetzt. Der ausfallende gelbe Niederschlag wird über eine G-4-Fritte filtriert und einmal bei  $+20/-78^\circ\text{C}$  aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Ausbeute: 5.5 g analysenreine gelbe Kristalle von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$  (Molmasse 692.4), 80% (nicht optimiert) bezogen auf  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ .

### 7.3. Darstellung von $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\}_2\text{N}_2](\text{PF}_6)_2$

1.5 g (2.4 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$  werden in 80 ml Aceton bei  $-30^\circ\text{C}$  bestrahlt. Durch die Lösung wird gleichzeitig ein kräftiger  $\text{N}_2$ -Strom geleitet, um freigesetztes CO zu entfernen. Die anfangs gelbe Lösung verfärbt sich innerhalb weniger Minuten nach schwarzbraun, die CO-Abspaltung ist jedoch erst nach etwa 6 h vollständig. Das Aceton wird bei Raumtemperatur abgezogen, der Rückstand in 20 ml THF gelöst und Distickstoff durch die Lösung geleitet. Die Lösung verfärbt sich innerhalb weniger Minuten nach orange, wobei ein oranger bis brauner Niederschlag ausfällt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der orangebraune Rückstand durch zweimaliges Waschen mit THF/Äther (1 : 1) gereinigt und ergibt ein feines, orangefarbenes Pulver von  $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\}_2\text{N}_2](\text{PF}_6)_2$ , das bei Raumtemperatur am HV getrocknet wird. Die Waschlage ist dunkelbraun gefärbt. Ausbeute: 1.1 g; 75% bezogen auf  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$ , Zp. 185—195°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 54.27; H, 4.38; N, 1.76; Fe, 7.99.  $\text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{F}_{12}\text{P}_6\text{Fe}_2$  (1356.67) ber.: C, 54.89; H, 4.31; N, 2.06; Fe, 8.23%.

### 7.4. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{Aceton})\text{dppe}](\text{PF}_6)$

1.5 g (2.1 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}](\text{PF}_6)$  werden wie in 7.3, jedoch unter Argon bestrahlt. Das Aceton wird abgezogen und der Rückstand aus 10 ml Ar-

gesättigtem THF bei +20/−78°C umkristallisiert. Man erhält 1.1 g graphitfarbenen feinen Niederschlag, der bei Raumtemperatur am HV getrocknet wird. Ausbeute: 70% bezogen auf  $[C_5H_5Fe(CO)dppe](PF_6)$ ; Zp. 80–85°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 55.88; H, 4.97; Fe, 7.63.  $C_{34}H_{35}OF_6P_3Fe$  (722.4) ber.: C, 56.23; H, 4.88; Fe, 7.73%.

#### 7.5. Darstellung von $[C_5H_5Fe(THF)dppe](PF_6)$

200 mg (0.32 mmol)  $[C_5H_5Fe(CO)dppe](PF_6)$  werden in 200 ml THF bei Raumtemperatur gelöst (gesättigte Lösung) und bei Wasserkühlung im Argonstrom bestrahlt. Nach etwa 3 h ist das Volumen der Lösung auf 50 ml reduziert und ein feinkristalliner, blauer Niederschlag ausgefallen, der vom Lösungsmittel dekantiert und mit dreimal 10 ml −30°C kaltem THF gewaschen wird. Der Rückstand wird bei Raumtemperatur 2 h am HV getrocknet. Er enthält neben dem THF-Komplex unumgesetztes Ausgangsprodukt. Ausbeute: 30 mg; 15% bezogen auf  $[C_5H_5Fe(CO)dppe](PF_6)$ ; Zp. 80–85°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 55.64; H, 5.18.  $C_{35}H_{37}OF_6P_3Fe$  (735.8) ber.: C, 57.08; H, 5.06%.

#### 7.6. Darstellung von $\{[C_5H_5Fe(N_2H_4)dppe](PF_6) \cdot THF\}$

1.0 g (1.4 mmol)  $[C_5H_5Fe(Aceton)dppe](PF_6)$  in 5 ml Ar-gesättigtem THF werden bei Raumtemperatur mit 0.5 ml (15 mmol)  $N_2H_4$  versetzt wobei sich die schwarze Lösung rot färbt. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile am HV und Umkristallisieren bei +20/−78°C aus THF erhält man 600 mg rote Kristalle  $\{[C_5H_5Fe(N_2H_4)dppe](PF_6) \cdot THF\}$ , die 8 h am HV getrocknet werden. Ausbeute: 55%, bezogen auf den Aceton-Komplex; Zp. 160–165°C; Elementaranalyse: Gef.: C, 55.20; H, 5.49; N, 3.59.  $C_{35}H_{41}N_2F_6P_3Fe$  (767.8) ber.: C, 54.79; H, 5.34; N, 3.64%.

#### 7.7. Darstellung von $\{[C_5H_5Fe(NH_3)dppe](PF_6) \cdot THF\}$

Durch eine Lösung von 500 mg (0.7 mmol)  $[C_5H_5Fe(Aceton)dppe](PF_6)$  in 20 ml Ar-gesättigtem THF wird 5 min  $NH_3$  geleitet, wobei sich die Lösung rotbraun färbt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand fünfmal mit 2 ml THF gewaschen; die Waschflüssigkeit färbt sich am Anfang gelbbraun, zum Schluss schwachrot. Der ungelöste Rückstand wird aus Aceton/THF (1 : 1) bei +20/−78°C umkristallisiert. Ausbeute: 60 mg rote Kristalle, 10% bezogen auf  $[C_5H_5Fe(Aceton)dppe](PF_6)$ ; Zp. 200–205°C; Elementaranalyse: Gef.: C, 56.17; H, 5.53; N, 1.77.  $C_{35}H_{40}NF_6P_3Fe$  (752.8) ber.: C, 55.80; H, 5.31; N, 1.85%.

#### 7.8. Reduktionsversuche an $\{[C_5H_5Fe(dppe)]_2N_2\}(PF_6)_2$

7.8.1. Mit  $HBr$ ,  $Na_2S_2O_4$  und  $Zn/HCl$ . Je 100 mg  $N_2$ -Komplex (0.08 mmol) werden bei Raumtemperatur in 5 ml THF aufgeschlämmt und mit 0.16 ml (0.2 mmol)  $HBr$ , 34 mg (0.2 mmol)  $Na_2S_2O_4$  in 8 ml  $H_2O/THF$  (1 : 1) bzw. 65 mg  $Zn$  und 0.3 ml  $HCl$  (1 mmol) versetzt. In jedem Fall geht der  $N_2$ -Komplex im Verlauf von etwa 30 min in Lösung, wobei sich das THF gelb färbt. Nun wird zur Trockne abgezogen und der trocknete Rückstand mit THF eluiert. Weder die in THF lösliche Substanz, noch der unlösliche Rückstand ergeben Hinweise auf etwaige Reduktionsprodukte des  $N_2$ -Liganden.

7.8.2. Mit  $NaBH_4$ . 350 mg (0.25 mmol)  $\{[C_5H_5Fe(dppe)]_2N_2\}(PF_6)_2$  werden

in 30 ml THF aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 40 mg (0.5 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 1 ml Methanol versetzt. Innerhalb von wenigen Sekunden erhält man eine intensiv gelbe Lösung, die zur Trockne abgezogen wird. Unverbrauchtes  $\text{NaBH}_4$  wird mit 0.5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  entfernt. Der getrocknete Rückstand wird in 10 ml THF aufgenommen, filtriert, erneut getrocknet und mit  $8 \times 10$  ml Pentan eluiert. Die vereinigten Pentan-Lösungen werden auf ca. 20 ml eingeeengt und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt; es fällt ein gelber, feinkristalliner, stark elektrostatischer Niederschlag aus, der 2 h am HV getrocknet wird. Ausbeute: 100 mg  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{H})\text{dppe}]$ , 38% bezogen auf  $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\}_2\text{N}_2](\text{PF}_6)_2$ ; Elementaranalyse: Gef.: C, 71.47; H, 6.01.  $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Fe}$  (519.8) ber.: C, 71.56; H, 5.77%.

### 7.9. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{Cl})\text{dppe}] \cdot \text{Aceton}$

1.5 g (2.6 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}]\text{Cl}$  werden wie in 7.3 in Aceton bestrahlt. Die analog zu 7.3 entstandene schwarze Lösung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{Aceton})\text{dppe}]\text{Cl}$  wird zur Trockne abgezogen und in 20 ml  $\text{N}_2$ -gesättigtem THF aufgenommen. Die Lösung verfärbt sich rasch über braun nach violett. Bei Zugabe von 20 ml Pentan fällt bei  $-78^\circ\text{C}$  ein violetter Niederschlag aus, der von der überstehenden gelbbraunen Lösung abdekantiert wird. Der violette Niederschlag wird so lange mit 5-ml-Portionen von Aceton gewaschen, bis sich das Aceton nicht mehr gelb färbt und anschliessend am HV getrocknet. Ausbeute: 150 mg  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{Cl})\text{dppe}] \cdot \text{Aceton}$ , 10% bezogen auf  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}]\text{Cl}$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 66.61; H, 5.63; Fe, 8.92.  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{OP}_2\text{ClFe}$  (590.34) ber.: C, 66.64; H, 5.75; Fe, 9.14%.

### Dank

Diese Arbeit wurde in grosszügiger Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, gefördert. Die experimentellen Untersuchungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der TU München durchgeführt; den Institutsvorständen Prof. Dr. E.O. Fischer, Prof. Dr. H.P. Fritz und Prof. Dr. H. Schmidbaur sei an dieser Stelle noch einmal herzlich für die Bereitstellung von Institutsmitteln gedankt.

### Literatur

- 1 D. Sellmann und E. Kleinschmidt, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 A. Brandl, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1972.
- 3 vergl. dazu D. Sellmann, Angew. Chem., 86 (1974) 692; Angew. Chem. Int. Ed., 13 (1974) 639.
- 4 W.E. Silverthorn, Chem. Commun., (1971) 1310.
- 5 M.L.H. Green and R.N. Whiteley, J. Chem. Soc. A, (1971) 1934.
- 6 (a) D. Sellmann und G. Maisel, Z. Naturforsch. B, 27 (1972) 465; (b) D. Sellmann und G. Maisel, Z. Naturforsch. B, 27 (1972) 718.
- 7 M.L. Brown, J.D. Cramer, J.A. Ferguson, Th.L. Meyer und N. Winterton, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 8707.
- 8 R.J. Haines and A.L. du Preez, Inorg. Chem., 11 (1972) 330.
- 9 D. Sellmann und E. Kleinschmidt, Angew. Chem., 87 (1975) 595; Angew. Chem. Int. Ed., 14 (1975) 571.
- 10 D. Sellmann, Angew. Chem., 83 (1971) 1017; Angew. Chem. Int. Ed., 10 (1971) 919.
- 11 B.D. Dombek und E.J. Angelici, Inorg. Chim. Acta, 7 (1973) 345.