

Journal of Organometallic Chemistry, 219 (1981) 353–362
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT EINES FORMALDEHYDEISEN-KOMPLEXES

HEINZ BERKE *, GOTTFRIED HUTTNER, GERTRUD WEILER und LASZLO
 ZSOLNAI

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, 7750 Konstanz (B.R.D.)
 (Eingegangen den 27. April 1981)

Summary

The methylation of $(OC)_2[P(OCH_3)_3]_2FeCH_2O$ (**1**) by CH_3OSO_2F and subsequent addition of NBu_4I leads to a $(OC)_2[P(OCH_3)_3]_2Fe(I)CH_2OCH_3$ complex, which can be carbonylated to a $(OC)_2[P(OCH_3)_3]_2Fe(I)COCH_2OCH_3$ species. Treatment of **1** with ethereal HCl gives a dicarbonylchlorohydroxymethyl-bis(trimethylphosphite)iron(II) compound, which reacts with CO to a mixture of *cis*- and *trans*-dicarbonylchlorohydroxyacetyl-*trans*-bis(trimethylphosphite)-iron(II). The X-ray structure of **1** is reported.

Zusammenfassung

Die Methylierung von $(OC)_2[P(OCH_3)_3]_2FeCH_2O$ (**1**) mit CH_3OSO_2F und anschließender Zugabe von NBu_4I führt zu einem $(OC)_2[P(OCH_3)_3]_2Fe(I)CH_2OCH_3$ -Komplex, der zu einer $(OC)_2[P(OCH_3)_3]_2Fe(I)COCH_2OCH_3$ -Spezies carbonyliert werden kann. Die Umsetzung von **1** mit etherischer HCl ergibt eine Dicarbonyl-chloro-hydroxymethyl-bis(trimethylphosphit)eisen(II)-Verbindung, welche sich mit CO zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Dicarbonyl-chloro-hydroxyacetyl-*trans*-bis(trimethylphosphit)eisen(II) umsetzt. Die Röntgenstrukturanalyse von **1** wird beschrieben.

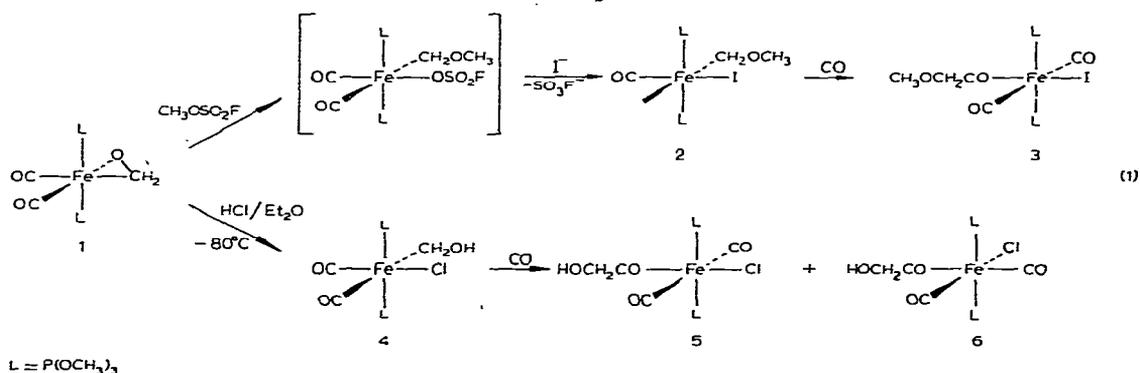
Einleitung

Formaldehydkomplexe werden für verschiedene homogene Reduktionsprozesse von CO als zentrale Zwischenstufen postuliert [1]. Über die Reaktionsweisen solcher Spezies wurden bislang nur an einem isolierbaren Modellsystem $(OC)_2[P(C_6H_5)_3]_2OsCH_2O$ [2] Erkenntnisse gewonnen. Wir konnten die Synthese eines stabilen Formaldehydkomplexes mit einem leichten Übergangsmetallzentrum, $(OC)_2[P(OCH_3)_3]_2FeCH_2O$ [3] beschreiben. Dessen strukturelle Eigen-

schaften und einige Aspekte des resultierenden reaktiven Verhaltens sollen in dieser Arbeit dargelegt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Der Komplex Dicarboxyl-formaldehyd-bis(trimethylphosphit)eisen(0) (1) reagiert in Methylchlorid bei 0°C augenblicklich mit Fluorsulfonsäuremethylester. Vermutlich entsteht hierbei zunächst nach Gleichung 1 ein Dicarboxyl-fluorsulfato-methoxymethyl-bis(trimethylphosphit)eisen(II)-Komplex. Dieser wird nicht isoliert, sondern durch Zugabe von Tetrabutylammoniumjodid unter Austausch der Fluorsulfatgruppe in ein stabiles Jodderivat entsprechend Gl. 1 umgewandelt. Die entstandene orangefarbene Verbindung Dicarboxyl-jod-methoxymethyl-bis(trimethylphosphit)eisen(II) (2) wurde elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert. Im IR-Spektrum von 2 beobachtet man



im 5 μ -Bereich zwei intensitätsgleiche $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden (vgl. Tabelle 1), die typisch für eine *cis*-(CO)₂-Anordnung in oktaedrischer Umgebung sind.

Das ¹H-NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 2) weist ein phosphorgekoppeltes Triplett auf, das der metallgebundenen Methyleneinheit zuzuordnen ist. Die Resonanz der an diesen Methylenrest gebundenen OCH₃-Gruppe findet man in der Nähe der Signale für die Methoxyreste der Phosphitliganden, die wie in allen *trans*-disubstituierten Phosphit-Komplexen als Pseudotriplett auftreten. Über Darstellungswege zu Methoxymethylkomplexen wurde z.T. schon vor längerer Zeit berichtet [4,5,6]; auf dem Wege der Methylierung eines Formaldehydkom-

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-DATEN DER VERBINDUNGEN 2–6 IM BEREICH VON 1500–2100 cm⁻¹ (cm⁻¹, Intensität in Klammern)

Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(>\text{C}=\text{O})$	Lösung
2	2037(st), 1980(st)		CS ₂
3	2059(s), 1984(st)	1643(s)	CS ₂
4	2040(st), 1988(st)		Et ₂ O
5	2002(st),	1610(s)	CS ₂
6	2048(st), 1992(st)	1598(s)	CS ₂

TABELLE 2

¹H- UND ³¹P-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE 2–5

Komplex	¹ H-NMR			³¹ P-NMR (H-breitbandenkoppelt)	
	δ (ppm) rel. TMS (Gruppierung)	J(P–H) (Hz) (Multiplizität)	Lösung, Temperatur (°C)	δ (ppm) rel. H ₃ PO ₄	Lösung, Temperatur (°C)
2	3.47 (OCH ₃) 3.57 (POCH ₃) 5.33 (CH ₂)	5.5(t) 8.5(t)	C ₆ D ₆ , 35	153.95	Toluol, 0
3	3.19 (OCH ₃) 3.81 (POCH ₃) 3.91(CH ₂)	6(t)	CD ₃ COCD ₃ , 35	149.82	Aceton, 0
4	3.65(OH) ^a 3.89 (CH ₃) 4.28 (CH ₂)	6(t) 10(t)	CD ₃ COCD ₃ , –10	147.13	Ether, 0
5	3.08 (OH) ^a 3.7, 3.34 [*] (CH ₃) 4.39, 5.02 [*] (CH ₂)	6(t)	CD ₃ COCD ₃ , Toluol-d ₈ , –10	146.1	Ether, 0
6	3.39 (OH) ^a 3.72, 3.4 [*] (CH ₃) 4.44, 4.33 [*] (CH ₂)	6(t)	CD ₃ COCD ₃ , Toluol-d ₈ , –10	150.5	Ether, 0

^a Mit D₂O austauschbar.

plexes konnten lediglich die kürzlich spektroskopisch identifizierten Osmium-Systeme [2] erhalten werden.

Die Verbindung 2 reagiert mit CO in Ether zu einem Methoxyacetylkomplex. Damit wird am Modell belegt, dass Sauerstoff-funktionalisierte Methylreste in Eisensystemen einer "CO-Insertionsreaktion" unterliegen können. Eine leichte Verschiebung eines Methoxymethylrestes auf koordiniertes CO, wie sie hier beobachtet wird, ist keineswegs selbstverständlich, da nach theoretischen Erwägungen [7] und nach kinetischen Daten [6] die Wanderungsfähigkeit von elektronegativ substituierten Methylgruppen im Vergleich zur CH₃-Einheit erheblich eingeschränkt ist. Das nach Gl. 1 entstandene gelbe *trans*-Dicarbonyl-jodo-methoxyacetyl-bis(trimethylphosphit)eisen(II)-Isomere (3) spricht für eine *cis*-Alkylwanderung. 3 zeigt im IR-Spektrum zwei ν(C≡O)-Absorptionen, die aufgrund extremer Intensitätsunterschiede von CO-Gruppen in *trans*-Stellung herrühren müssen. Eine lagetypische Acylbande wird ebenfalls beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 3 findet man 3 Signale, ein Pseudotriplett für die Methoxygruppen der *trans*-Phosphitliganden und je eine ungekoppelte Resonanz des CH₂-Fragments und der verbleibenden OCH₃-Einheit, die nach Lage und Integration den aufgeführten Gruppen zugeordnet wurden (vgl. Tabelle 2).

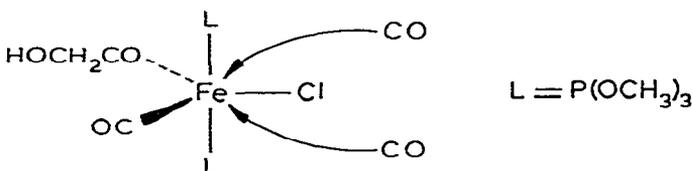
In weiteren Umsetzungen von 1 sollte nun der Modellcharakter, der der Reaktion entsprechend Gl. 1 in bezug auf Elementarschritte einer homogenen Hydrierung von CO noch anhäftet, zunehmend reduziert werden. So wurde versucht, aus 1 metallfixierte Hydroxymethyl-Einheiten durch Umsetzung mit etherischer Salzsäure zu erzeugen. Diese Baugruppe wird als Komponente der homogenen Hydrierung von CO vermutet [1]. Doch wie häufig bei Modell-

systemen für katalytische Prozesse traten hier mit dem abnehmenden Modellcharakter bei der Isolierung und vollständigen Charakterisierung der Produkte Schwierigkeiten auf. Die Reaktion von 1 mit etherischer Salzsäure in Ether bei -80°C führte gemäss Gl. 1 zu einem *cis*-Dicarbonyl-chloro-hydroxymethyl-bis(trimethylphosphit)eisen(II)-Komplex (4). Nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum verlief die Acidolyse von 1 nach Gl. 1 quantitativ und selektiv; es wurden keine zusätzlichen ^{31}P -Signale weiterer Produkte festgestellt. Der Komplex 4 konnte in Lösung nur kurzfristig bei Raumtemperatur gehandhabt werden. Im Festkörper war er bei -40°C unzersetzt haltbar. Seine Zusammensetzung konnte aufgrund der Zersetzlichkeit bei Raumtemperatur elementaranalytisch nicht überprüft werden. Durch die IR-spektroskopischen Befunde nach Tabelle 1 kann die *cis*-(CO)₂-Anordnung in 4 eindeutig festgelegt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 2) tritt neben einem virtuell gekoppelten Triplett für die *trans*-Trimethylphosphitliganden ein phosphorgekoppeltes Triplett für den CH₂-Rest auf. Das OH-Proton (3.65 ppm) lässt sich durch Ausschütteln mit D₂O austauschen.

Die bisher isolierten Hydroxymethyl-Komplexe enthielten die Schwermetalle Re oder Os als stabilisierende Zentren [5a,8]. Ein Kobalthydroxymethyl-Komplex als Vertreter einer Verbindung mit einem leichten Übergangsmetallzentrum wurde bei der Addition von Formaldehyd an $\text{HCo}(\text{CO})_4$ postuliert [9].

Der Hydroxymethyl-Rest sollte vergleichbar mit der Methoxymethyleinheit zur Wanderung auf koordiniertes CO [6] befähigt sein. Für die Carbonylierung der Verbindung 4 wurde das aus 1 und etherischer HCl in situ hergestellte 4 unter eine CO-Atmosphäre gebracht. Es entsteht ein elementaranalytisch reines, aber nicht völlig trennbares Isomerengemisch zweier wiederum thermisch empfindlicher Verbindungen, *trans*- und *cis*-Dicarbonyl-chloro-hydroxymethyl-bis(trimethylphosphit)eisen(II) (5 bzw. 6), im ungefähren Verhältnis 3/2. Durch geeignetes Kristallisieren aus Ether/Petrolether können Gemische mit überwiegendem Gehalt von 5 oder 6 erhalten werden. Aus dem IR-Spektren dieser Gemische mit wechselnder Zusammensetzung liess sich eine Zuordnung der $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden treffen, wie sie in Tabelle 1 aufgeführt sind. Die Spezies 5 und 6 sind im IR-Spektrum charakterisiert durch je eine Acyl-Bande (vgl. Tabelle 1) und durch eine (5) bzw. zwei (6) $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen, die für eine *trans*- bzw. *cis*-Stellung von zwei komplexgebundenen Kohlenoxidgruppen sprechen.

Die ^1H -NMR-Spektren des Isomerengemisches von 5 und 6 lassen sich eindeutig interpretieren (vgl. Tabelle 2). Durch die Carbonylierungsreaktion von 4 wurde das Triplettssignal für den CH₂-Rest in zwei Singulets des Summenspektrums von 5 und 6 überführt. Das Singulett von 5 erfährt in Toluol-*d*₈ eine erhebliche anisotrope Verschiebung. Die Resonanzen der OH-Gruppen bei 3.08 ppm (5) und 3.39 ppm (6) können wie bei 4 durch Deuteriumaustausch mit D₂O entfernt werden. Das Auftreten von zwei Produktkomplexen bei der Reaktion von 4 mit CO lässt sich durch die Annahme eines weitgehend trigonal-bipyramidal-gebauten Zwischenteilchens erklären:

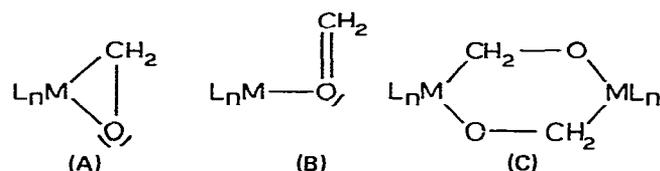


Während z.B. Acyl- d_6 -tetracarbonylmangan-Einheiten starr quadratisch-pyramidal gebaut sind [7,10], kann Halogensubstitution wie im Intermediärprodukt zu 5 und 6 durch π -Donatoreffekte eine trigonal-bipyramidale Anordnung stabilisieren (vgl. *cis*-Labilisierung [11]). Ein solches Teilchen, wie oben dargestellt, kann von zwei Seiten durch Donatormoleküle angegriffen werden, was zu Isomerieerscheinungen führt.

Obwohl als Elementarschritt der homogenen Hydrierung von CO postuliert, konnte die Wanderung von Methoxymethyl- oder Hydroxymethylgruppen auf koordiniertes CO bislang nur selten beobachtet [6] oder indirekt belegt werden [9]. Unsere Ergebnisse bekräftigen die Existenz eines solchen Elementarschrittes und demonstrieren darüber hinaus, dass der Aufbau von metallgebundenen Methoxy- bzw. Hydroxyacetyl-Einheiten aus Formaldehydkomplexen möglich ist.

Strukturbestimmung des Komplexes 1

Für Aldehydmoleküle, wie Formaldehyd, sind drei alternative Bindungsweisen zur Fixierung an ein metallorganisches Komplexfragment denkbar:



Für die Verbindung 1 konnte in Lösung aufgrund des reaktiven Verhaltens, der spektroskopischen Merkmale und der Molekulargewichtsbestimmung [3] eine *dihapto*-Anordnung der Aldehydeinheit entsprechend Vorschlag A nahegelegt werden. Zum Zwecke einer zweifelsfreien Strukturzuordnung für 1 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Ausser der Strukturbestimmung von $(OC)_2[P(C_6H_5)_3]_2OsCH_2O$ [2] mit einem *dihapto*-gebundenem Formaldehydmolekül gibt es bislang keine Quellen exakter Strukturinformation über MCH_2O -Einheiten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 1 wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Petroletherlösung auf $-40^\circ C$ erhalten. Die Ermittlung der Kristallstrukturdaten erfolgte an einem Syntex P3 Diffraktometer (vgl. Tabelle 3).

Am gleichen Gerät wurden die Beugungsdatengesammelt mit folgenden äusseren Parametern: $T -40^\circ C$, ω -Scan, $\Delta\omega 1.3^\circ$, $1.6 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\theta \leq 42^\circ$, Mo- K_α , Graphit-Monochromator, $\lambda 71.069 \text{ pm}$.

TABELLE 3
KRISTALLSTRUKTURDATEN DER VERBINDUNG 1

Raumgruppe	$C2/c$	Z	8
a	3266(7) pm	V	$3.350 \times 10^9 \text{ pm}^3$
b	705(1) pm	d_{ber}	1.55 g/cm^3
c	1484(3) pm	$\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$	11.5 cm^{-1}
β	$101.6(2)^\circ$	F000	1616

Die Struktur von **1** wurde aus 1248 unabhängigen Reflexen ($I \geq 4\sigma$) bestimmt. Sie wurde mit direkten Methoden (SHELXTL-Programm) gelöst und mit voller Matrix verfeinert (Programmsystem: SyntexEXTL). Sämtliche Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen der Organogruppen wurden jeweils unter der Annahme idealer Geometrien aus den Gerüststrukturen abgeleitet. Bei den abschliessenden Rechnungen wurden die Wasserstoffatome berücksichtigt, ihre Parameter wurden jedoch nicht verfeinert. Eine partielle Fehlordnung der $P(OCH_3)_3$ -Einheiten deutete sich in den abschliessenden Differenz-Elektronendichtesyntthesen an. Verschiedene Versuche, diese Fehlordnung in das Modell einzubeziehen, brachten keine signifikante Verbesserung, so dass die Verfeinerung mit den in Tab. 4 angegebenen Parametern bei $R_1 = 9.9\%$ ($R_2 = 10.6\%$) abgeschlossen wurde.

Wenn auch die Genauigkeit der Strukturbestimmung von **1** damit insgesamt nicht dem gewohnten Standard entspricht, so ergeben sich doch für die Parameter in der engeren Koordinationssphäre des Metalls hinreichend verlässliche Abstands- und Winkelwerte (Tab. 5).

Wie bereits aufgrund von spektroskopischen Befunden angenommen [3], findet man in der Strukturbestimmung von **1** ein annähernd trigonalbipyramidal umgebenes Eisenatom, wobei die Phosphitliganden mit gewohnten Fe—P-Abständen [3,12] axiale, die π -Acceptoren CO und der η^2 -gebundene $CH_2=O$ -Rest äquatoriale Positionen besetzen (vgl. Fig. 1).

Diese Anordnung der Donator- bzw. π -Acceptorliganden steht in Einklang mit den Schlussfolgerungen aus theoretischen Betrachtungen [13]. Das Formaldehydmolekül zeigt als Heteroethylen die gleichen Bindungspräferenzen wie Olefine an d^8 - ML_4 -Fragmenten [12,14]. Trotz der Symmetrierniedrigung durch Einführung des Heteroatoms ist die Formaldehydeinheit beinahe symmetrisch in bezug auf die Symmetrieelemente des C_{2v} - $Fe(CO)_2[P(OCH_3)_3]_2$ -Fragments gebunden. Die Fe—C(3)- und Fe—O(3)-Abstände bzw. die C(2)—Fe—C(3)- und C(1)—Fe—O(3)-Winkel erweisen sich als annähernd gleich. Ähnliches konnte für die Bindungsparameter eines η^2 -gebundenen Hexafluoroacetonmoleküls festgestellt werden [15].

Dass in der Strukturanalyse von **1** diese Symmetrie durch eine Fehlordnung des CH_2O -Liganden nur vorgespiegelt werden könnte, ist wegen der plausiblen Temperaturparameter von O(3) and C(3) sehr unwahrscheinlich.

Der zu **1** strukturverwandte $(OC)_2[P(C_6H_5)_3]_2OsCH_2O$ -Komplex [2] und ein $[P(C_2H_5)_3]_2Ni[(C_6H_5)_2CO]$ -System [16] zeigen einen wesentlich grösseren Unterschied in den η^2 -C=O-Abständen zum Metall. Da darüber hinaus die Bindungslänge des CH_2 -Restes zum Metallzentrum in **1** um 7 pm kürzer als die Fe—C-Distanz in Eisenolefinkomplexen [12] ist, und zugleich der Fe—O(3)-Abstand unter die mittleren bis langen Fe—O-Bindungslängen einzuordnen ist, kann geschlossen werden, dass die Fixierung der $CH_2=O$ -Gruppierung in **1** mit vergleichsweise geringen Fe—O-Bindungsanteilen ausgerichtet wird.

Der C(3)—O(3)-Abstand in **1** wurde mit 132 pm bedeutend kürzer ermittelt als die entsprechende Bindungslänge im erwähnten analogen Osmiumsystem (159 pm) [2]. Er erscheint aber verlässlich im Vergleich mit C=O-Bindungslängen von Ketonen, fixiert an ein leichtes Übergangsmetallzentrum (132 pm [15], 133.5 [16]). Die Aufweitung der C=O-Bindungslänge, die das Formalde-

TABELLE 4

LAGEPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN [10^4 pm^2] DER VERBINDUNG 1

Die Atomkennzeichnung folgt dem Strukturmodell Fig. 1. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen den Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. Die anisotropen Temperaturfaktoren B_{ij} beziehen sich auf: $T = \exp(-1/4[\eta^2 a^* B_{11} + \dots + 2hka^* B_{12} + \dots])$

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe(1)	0.12430(6)	0.2359(3)	0.0260(1)	3.1(1)	2.38(9)	1.99(8)	-0.33(8)	0.46(7)	-0.00(6)
P(1)	0.0683(1)	0.2488(5)	-0.0848(2)	3.4(2)	3.8(2)	2.6(2)	-0.7(2)	0.4(1)	-0.7(1)
P(2)	0.1806(1)	0.2343(5)	0.1382(2)	3.3(2)	3.9(2)	2.5(2)	-0.1(2)	0.8(1)	0.6(1)
C(1)	0.1198(6)	0.487(2)	0.0403(9)	5.7(9)	1.0(7)	5.7(8)	-0.4(6)	1.3(7)	-1.4(6)
O(1)	0.1158(4)	0.636(2)	0.0523(7)	8.9(9)	3.0(6)	7.1(6)	-0.1(6)	-0.5(6)	-0.5(5)
C(2)	0.0938(4)	0.143(2)	0.0955(9)	2.8(7)	3.8(7)	2.8(6)	-0.4(6)	-0.5(5)	-1.1(5)
O(2)	0.0728(3)	0.086(2)	0.1484(7)	5.2(7)	8.4(7)	4.8(5)	-1.6(5)	2.3(5)	1.6(5)
C(3)	0.1490(6)	0.018(2)	-0.0345(9)	4.7(9)	4.7(8)	3.5(7)	-0.5(6)	0.9(6)	0.7(6)
O(3)	0.1601(3)	0.181(1)	-0.0656(6)	5.6(7)	5.4(6)	3.9(5)	-0.7(5)	1.4(4)	-0.5(4)
O(11)	0.0656(4)	0.418(2)	-0.1643(8)	8.5(9)	7.2(7)	6.2(6)	-0.4(6)	2.1(6)	2.6(5)
O(12)	0.0301(3)	0.315(1)	-0.0487(6)	5.1(6)	6.3(6)	3.5(5)	0.9(5)	0.1(5)	-1.3(4)
O(13)	0.0538(4)	0.081(2)	-0.1554(7)	7.0(8)	6.0(7)	5.9(6)	-0.4(6)	-1.3(5)	-2.5(5)
C(11)	0.0995(7)	0.435(3)	-0.210(1)	9(1)	11(1)	6(1)	2(1)	4(1)	4(1)
C(12)	-0.0117(6)	0.362(3)	-0.112(1)	5(1)	8(1)	5.5(8)	0.9(8)	-0.3(3)	-2.2(8)
C(13)	0.0395(7)	-0.094(3)	-0.121(1)	7(1)	6(1)	13(1)	0(1)	4(1)	0(1)
O(21)	0.1729(3)	0.366(1)	0.2204(5)	5.5(6)	4.2(5)	1.6(4)	1.0(4)	-1.1(4)	0.0(3)
O(22)	0.2235(4)	0.301(2)	0.1174(6)	5.8(7)	7.6(7)	4.0(5)	-1.8(5)	0.9(5)	2.1(5)
O(23)	0.2000(3)	0.042(1)	0.1843(6)	4.6(6)	5.3(5)	2.9(4)	1.6(4)	-0.2(4)	1.2(4)
C(21)	0.2030(6)	0.379(3)	0.306(1)	5(1)	8(1)	4.9(8)	-1.3(8)	-0.5(7)	-2.9(7)
C(22)	0.2269(6)	0.451(3)	0.058(1)	9(1)	11(1)	4.2(8)	-5(1)	-0.2(8)	1.4(8)
C(23)	0.1741(5)	-0.084(2)	0.225(1)	4.6(9)	6.1(9)	4.5(8)	0.1(8)	-0.8(7)	1.2(7)

TABELLE 5

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) DER VERBINDUNG 1

Die Atomkennzeichnung folgt dem Strukturmodell Fig. 1. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen den Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle

Bindungslängen		Bindungswinkel			
Fe—P(1)	220.2(4)	P(1)—Fe—P(2)	177.9(2)	C(3)—Fe—P(1)	92.6(4)
Fe—P(2)	221.9(4)	C(1)—Fe—P(1)	88.4(5)	C(3)—Fe—P(2)	89.1(4)
Fe—C(1)	179(2)	C(2)—Fe—P(1)	89.1(5)	O(3)—Fe—P(1)	90.7(3)
Fe—C(2)	173(1)	C(1)—Fe—P(2)	89.5(5)	O(3)—Fe—P(2)	90.0(3)
Fe—C(3)	203(2)	C(2)—Fe—P(2)	91.4(5)	C(3)—Fe—O(3)	38.2(5)
Fe—O(3)	200(1)	C(1)—Fe—C(2)	103.2(7)	Fe—C(1)—O(1)	176(1)
C(3)—O(3)	132(2)	C(1)—Fe—C(3)	148.3(6)	Fe—C(2)—O(2)	178(1)
C(1)—O(1)	108(2)	C(2)—Fe—C(3)	108.5(6)	Fe—C(3)—O(3)	69.7(8)
C(2)—O(2)	118(2)	C(1)—Fe—O(3)	110.1(6)	Fe—O(3)—C(3)	72.1(8)
P—O	153—167 ^a	C(2)—Fe—O(3)	146.7(5)	Fe—P—O	109—123 ^a
O—CCH ₃	139—152 ^a				

^a Ungenaue Werte wegen teilweiser Fehlordnung der P(OCH₃)₃-Gruppen.

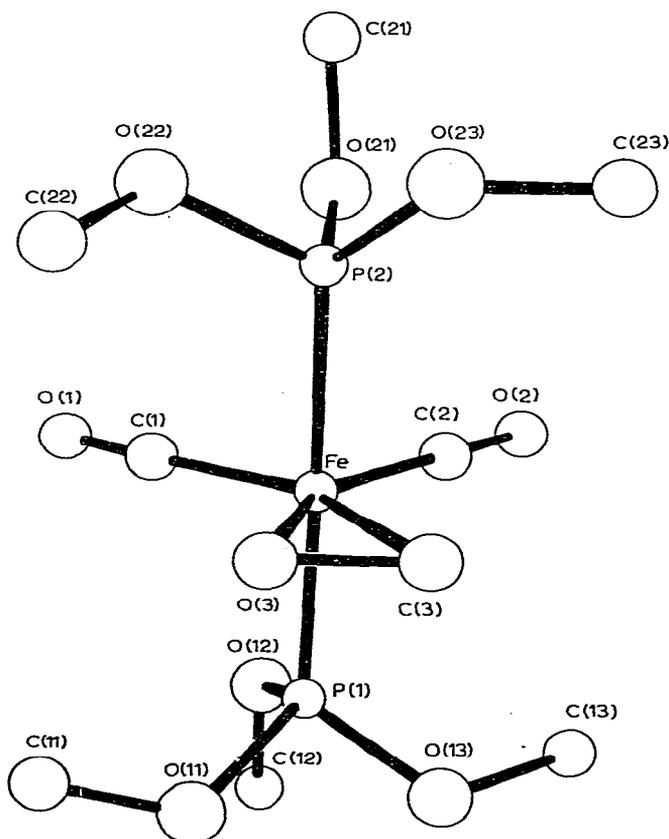


Fig. 1. Strukturmodell der Verbindung 1.

hydromolekül in **1** durch Komplexbindung in bezug auf unkoordinierten Formaldehyd erfährt, beträgt 11 pm [17]. Das Ausmass dieser Bindungselongation entspricht weitgehend den Befunden bei Bisphosphannickel-Systemen mit Hexafluoroaceton (9 pm) [15] oder Benzophenon (10 pm) [16] als η^2 -Liganden. Der in **1** beobachtete Unterschied zwischen den beiden Fe—C_{CO}-Bindungslängen ist in Anbetracht der Fehlergrenzen nicht sehr signifikant. Er stimmt jedoch in der Richtung mit Ergebnissen an Biphosphannickelketon-Komplexen überein. Die kürzere Metall—Ligandbindung wird in *trans*-Stellung zum Sauerstoffatom des CR₂=O-Restes gefunden. Die elektronischen Gründe hierfür wurden bereits hinreichend diskutiert [16]. Der Bindungswinkel, den die beiden CO-Gruppen in **1** einschliessen (102.3°), liegt in einem Bereich, der für entsprechende Winkel in L₄M- π -Acceptormolekülkomplexen [12] mit analogem Aufbau typisch ist.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden unter Sauerstoff- und Wasserausschluss durchgeführt. Für die Chromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck verwendet. Aufnahme der Spektren: ¹H-NMR: JEOL, JMN-MH-100, 100 MHz; ³¹P-NMR: Bruker, WP80, 32.83 MHz. Massenspektren: Varian, MAT 112 (Ionenquellentemperatur 230°C, 70 eV).

1. *cis*-Dicarbonyl-jodo-methoxymethyl-bis(trimethylphosphit)eisen(II) (**2**)

600 mg (1.54 mmol) **1** werden in CH₂Cl₂ gelöst und bei 0°C mit 1.7 ml (1.54 mmol) 0.9 N CH₃OSO₂F-Lösung in CH₂Cl₂ versetzt. Danach wird auf Raumtemperatur aufgewärmt, 722 mg (1.54 mmol) Tetrabutylammoniumjodid werden zugegeben. Man zieht das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand mit Ether. Chromatographie bei -25°C an einer Kieselgelsäule erbringt durch Elution mit Petrolether/Ether (4/1) eine orangefarbene Zone. Das Eluat wird im Vakuum eingedampft. Umkristallisieren des Rückstandes aus Petrolether bei -40°C ergibt rote Kristalle vom Fp. 82°C. Ausbeute 314 mg (34%). MS: *m/e* = 487 [M - CH₂OCH₃]⁺, *m/e* = 456 [M - CH₂OCH₃, OCH₃]⁺, *m/e* = 431 [M - CH₂OCH₃, 2 CO]⁺, *m/e* = 400 [M - CH₂OCH₃, 2 CO, OCH₃]⁺, *m/e* = 391 [M - CH₂, I]⁺, *m/e* = 360 [M - CH₂OCH₃, I]⁺, *m/e* = 304 [Fe[P(OCH₃)₃]₂]⁺. Analyse. Gef.: C, 22.66; H, 4.33; Fe, 10.32; P, 11.30. C₁₀H₂₃FeIO₉P₂ (531.99) ber.: C, 22.58; H, 4.36; Fe, 10.50; P, 11.64%.

2. *trans*-Dicarbonyl-jodo-methoxyacetyl-bis(trimethylphosphit)eisen(II) (**3**)

Eine Lösung von 300 mg (0.56 mmol) **2** in Ether wird 12 h unter CO-Atmosphäre gerührt. Durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule bei -25°C erhält man durch Elution mit Ether eine orangefarbene Zone, die vom Lösungsmittel im Vakuum befreit wird. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Petrolether bei -40°C werden orange Blättchen von **3**, die sich bei 76°C vermutlich durch Decarbonylierung zu **2** rot färben und bei 82°C schmelzen, isoliert. Ausbeute: 260 mg (83%). MS: *m/e* = 532 [M - CO]⁺, *m/e* = 515 [M - CH₂OCH₃]⁺, *m/e* = 431 [M - 2 H, I]⁺, *m/e* = 388 [Fe(CO)₃[P(OCH₃)₃]₂]⁺, *m/e* = 360 [Fe(CO)₂-[P(OCH₃)₃]₂]⁺, *m/e* = 332 [Fe(CO)[P(OCH₃)₃]₂]⁺, *m/e* = 307 [M - 2 H, I, P(OCH₃)₃]⁺, *m/e* = 304 [Fe[P(OCH₃)₃]₂]⁺. Analyse. Gef.: C, 23.91; H, 4.21; Fe, 10.44; P, 11.59. ber.: C, 23.57; H, 4.14; Fe, 9.97; P, 11.06%.

3. *cis*-Dicarbonyl-chloro-hydroxymethyl-bis(trimethylphosphit)eisen(II) (4)

600 mg (1.54 mmol) 1, in 50 ml Ether gelöst, werden bei -80°C mit 0.32 ml (1.54 mmol) 4.8 *N* etherischer Salzsäure versetzt. Danach wird auf 0°C aufgewärmt. Man engt auf ca. 20 ml im Vakuum ein, filtriert von farblosen Flocken ab und versetzt vorsichtig mit petrolether bis zur beginnenden Ausfällung. Bei -40°C kristallisiert 4 in gelben Nadeln, die bei -20°C getrocknet werden. Aufgrund der Zersetzlichkeit über 0°C wurde 4 spektroskopisch identifiziert.

4. Umsetzung von 4 mit CO

600 mg (1.54 mmol) 1, in 50 ml Ether gelöst, werden bei -80°C mit 0.32 ml (1.54 mmol) 4.8 *N* etherischer Salzsäure versetzt. Man wärmt unter einer CO-Atmosphäre auf Raumtemperatur auf und gibt 20–30 ml Petrolether zu. Beim schnellen Kristallisieren bei -40°C erhält man ein Isomerengemisch von 5 und 6, das nur etwa 10% 6 enthält. Die Mutterlauge dieser Kristallisation wird mit weiterem Petrolether versetzt, wobei eine Isomerenverhältnis von 5 zu 6 wie 2/3 im Kristallisat erzielt wird. Analyse. Gef.: Fe, 12.56; P, 13.70. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ClFeO}_{10}\text{P}_2$ (454.52) (Isomerengemisch) ber.: Fe, 12.29; P, 13.63%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (G.H.) für finanzielle Unterstützung. Frau R. Naserke sind wir für die Durchführung von Elementaranalysen und Herrn Dipl.-Chem. B. Pritzlaff für die Messung der ^{31}P -NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

Literatur

- (a) E.L. Muetterties und J. Stein, *Chem. Rev.*, **79** (1979) 479; R. Eisenberg und D.E. Hendriksen, *Advan. Catal.*, **28** (1979) 79; (b) B.D. Dombek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 6855; D.R. Fahey, 2nd International Symposium on Homogeneous Catalysis, 1980, Düsseldorf, FRG, Abstracts of Papers.
- K.L. Brown, G.R. Clark, C.E.L. Headford, K. Mardsen und W.R. Roper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 503.
- H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, zur Veröffentlichung angenommen.
- P.W. Jolly und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 5044; M.L.H. Green, M. Ishaq und R.N. Whiteley, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1508; A. Davison, W.C. Krusell und R.C. Michaelson, *J. Organometal. Chem.*, **72** (1974) C7; P.E. Riley, C.E. Capshey, R. Pettit und R.E. Davis, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 408.
- (a) C.P. Casey, M.A. Andrews, D.R. McAlister und J.E. Rinz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 1927; (b) W.-K. Wong, W. Tam und J.A. Gladysz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 5440.
- J.N. Cawse, R.A. Fiato und R.L. Pruett; *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) 405.
- H. Berke und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7224.
- C.E.L. Headford und W.R. Roper, *J. Organometal. Chem.*, **198** (1980) C7.
- J.A. Roth und M. Orchin, *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) C27.
- T.C. Flood und J.E. Jensen, *Proc. IX. Int. Conf. Organometal. Chem.*, Sept. 1979, Dijon, D34.
- D.J. Lichtenberger und T.L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 366.
- C. Krüger, B.L. Barnett und D. Brauer, in E.A. Körner v. Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischer (Hrsg.), *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. 1, Academic Press, London, 1978.
- A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 365.
- T.A. Albright, R. Hoffmann, J.C. Thibeault und D.L. Thorn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 3801.
- R. Countryman und B.R. Penfold, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **2** (1972) 281.
- T.T. Tsou, J.C. Huffman und J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 2311.
- L.E. Suiton (Hrsg.), *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, The Chemical Society, Burlington House, W1, London, 1958.