

Preliminary communication

η^4 -1,3-BUTADIEN-TRIS(TRIETHYLPHOSPHAN)EISEN(0): EIN KOMPLEX ZUR FIXIERUNG VON ALKENEN ODER ALKINEN

HEINZ HOBERG* und KLAUS JENNI

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. Dezember 1985)

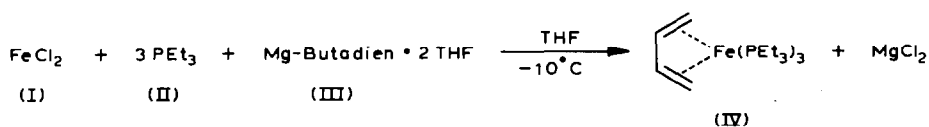
Summary

The synthesis and characterization of $(\text{PEt}_3)_3\text{Fe}(1,3\text{-butadiene})$ (IV) are described and its properties discussed. Several novel iron(0) complexes are accessible from IV and C—C-multiple bond systems.

Die meisten Eisen(0)-Komplexe enthalten als stabilisierende Liganden häufig CO [1]. Hingegen sind CO-freie Alken- oder Alkin-eisen(0)-Komplexe, die zur Stabilisierung z.B. nur Phosphan-Liganden enthalten, in der Literatur weniger oft beschrieben [2].

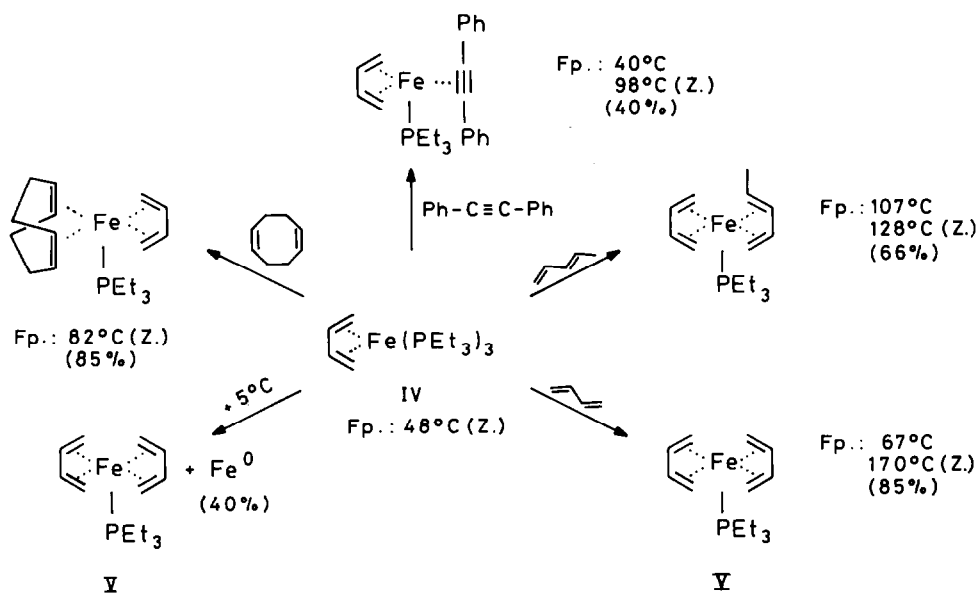
Mit η^4 -1,3-Butadien-tris(triethylphosphan)eisen(0) (IV) liegt jedoch ein Verbindungstyp vor, der sich sehr gut in andere Alken- bzw. Alkin-Komplexe überführen lässt. Im folgenden beschreiben wir die Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften dieser Verbindung.

Lässt man auf eine FeCl_2 (I)-THF-Suspension unter Zusatz von PEt_3 (II) Mg-Butadien \cdot 2THF (III) (Molverhältnis I/II/III = 1/3/1) bei -10°C einwirken, so erhält man IV in 68% Ausbeute.



Das ^{31}P -NMR-Spektrum von IV in Toluol- d_8 zeigt ein A_2B -Spinsystem, ein Triplet bei δ 44.7 ppm und ein Dublett bei δ 38.4 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 4.3 Hz. Dies belegt, dass zwei Phosphan-Liganden die basalen Positionen der quadratischen Pyramide besetzen, während der dritte die apikale einnimmt. Dass die drei Phosphan-Liganden unterschiedlich stark gebunden

sind, zeigt sich auch im Massenspektrum. So liefert IV keinen Molekül-Peak, sondern als grösstes auftretendes Bruchstück ein Ion m/z 346 ($M^+ - \text{PEt}_3$). Diese Beobachtung korreliert mit der thermischen Labilität von IV. So zeigt kristallines IV einen Zersetzungspunkt von 48°C , hingegen erfolgt in THF schon bei 5°C eine allmähliche Disproportionierung zu V (40%) und elementarem Eisen. Die Eisen(0)-Abscheidung lässt sich jedoch vollkommen unterdrücken, wenn IV in Gegenwart von verschiedenen Alkenen bzw. Alkinen in THF umgesetzt wird. So entsteht aus IV mit 1,3-Butadien V jetzt in 85% Ausbeute (Schema 1).



Schema 1

Die Bildung von V aus IV erfolgt derart, dass zwei PEt_3 -Liganden durch 1,3-Butadien verdrängt werden, während offenbar der Komplexrumpf 1,3-Butadien-triethylphosphan-eisen(0) erhalten bleibt. Bei Einwirkung von weiteren C—C-Mehrfachsystemen sind aus IV nun Eisen(0)-Komplexe mit unterschiedlichen, π -fixierten Kohlenwasserstoffen bequem zugänglich (Schema 1). Die Strukturen dieser neuartigen Komplexe sind durch Elementaranalysen, MS- und NMR-Spektren abgesichert.

Wie diese Eisen(0)-Komplexe zur gezielten C—C-Verknüpfung mit Heterokumulenen, z.B. CO_2 oder Isocyanate [3], ausgenutzt werden können, und ob eine abgestufte Reaktivität der an Eisen(0) fixierten unterschiedlichen π -Systeme erfolgt, werden wir gesondert berichten.

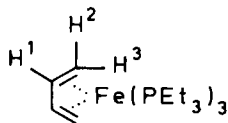
Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Argon als Schutzgas durchgeführt. IR-Spektrum: Nicolet 7199FT Spektrometer. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP 80. Elementaranalyse: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim.

Herstellung von IV. Zu einer Suspension von 6.08 g (47.99 mmol) FeCl_2 in 150 ml THF werden 18.14 g (153.56 mmol) PET_3 gegeben, wobei der grösste Teil des Feststoffs unter Braunfärbung in Lösung geht. Bei -10°C setzt man unter Rühren 10.87 g (48.96 mmol) Mg-Butadien $\cdot 2\text{THF}$ [4] portionsweise zu. Nach ca. 36 h wird das THF bei -10°C (10^{-5} bar) abdestilliert.

Zur Abtrennung der unlöslichen Magnesiumsalze wird der Rückstand in ca. 300 ml Pentan (-10°C) aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf ein Drittel seines Volumens eingengt und auf -78°C abgekühlt. Die nach 1 d ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und zur Reinigung in wenig Diethylether (-78°C) umkristallisiert.

Erhalten: 15.14 g (32.63 mmol) 68%, Fp.: 48°C (Zers.), gelbgrüne Kristalle. MS: m/z 346 ($M^+ - \text{PET}_3$), 292 ($346 - \text{C}_4\text{H}_6$), 228 ($346 - \text{PET}_3$), 118 (PET_3). Analyse: Gef.: C, 56.94; H, 10.93; Fe, 12.10; P, 20.04. $\text{C}_{22}\text{H}_{51}\text{FeP}_3$ (464.2) ber.: C, 56.89; H, 10.99; Fe, 12.07; P, 20.04%. IR (KBr, -40°C), Wellenzahlen der Banden starker und mittlerer Intensität: 3028 (C_4H_6); 2958/2932/2875, 1458/1419/1373, 1260, 1030, 758 (PET_3); 669, 592, 474, 430 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_7D_8 , -80°C , 32.37 MHz): δ 44.7 (t, 1P), 38.4 (d, 2P) ppm, $J(\text{PP}) = 4.3$ Hz. ^1H -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, -80°C , δ 3.58 ppm, 200 MHz), alle Signale breit: δ 4.48 (2H, H-1), 1.59 und 1.10 (CH_2-CH_3), 0.33 (2H, H-2), -2.31 (2H, H-3) ppm. ^1H -NMR (C_7D_8 , -40°C , δ 2.09 ppm, 200 MHz), alle Signale breit: δ 4.94 (2H, H-1), 1.88 (6H, 3CH_2), 1.47 (ca. 12H, 6CH_2), 1.20 (m, ca. 9H, 3CH_3), 0.91 (ca. 18H, 6CH_3), ca. 0.80 (Schulter, 2H, H-2), -1.63 (2H, H-3) ppm.



Dank. Herrn Böckler danken wir für die hilfreiche Mitarbeit bei der Durchführung der Experimente.

Literatur

- 1 A.J. Deeming in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press Ltd., Oxford 1982, Vol. 4, S. 377.
- 2 R.B. King in: E.A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischler (Eds.), *The Organic Chemistry of Iron*, Academic Press, New York 1978, Vol. 1, S. 603; S.S. Wreford und J.F. Whitney, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3918; S. Komiya, H. Minato, T. Ikariya, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 83.
- 3 Gezielte C-C-Verknüpfungen an Nickel(0) mit CO_2 (vgl. H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203) oder Isocyanaten (vgl. H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237), vgl. dort weiter Literatur.
- 4 K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda und H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1978) 201.