

REAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN LIGANDEN

XXXVIII *. [CpFe(dppe)L]- UND [CpFe(cdpe)L]-KOMPLEXE MIT L = CO-, N₂-, NH₃-, HN₃- SOWIE N₃⁻-LIGANDEN (dppe = 1,2-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)ETHAN, cdpe = cis-1,2-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)ETHEN)

DIETER SELLMANN* und WOLFGANG WEBER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen
 (BR Deutschland)*

(Eingegangen den 17. Oktober 1985)

Summary

The compound CpFe(CO)₂Cl reacts with cdpe (Cp = η⁵-C₅H₅, cdpe = cis-1,2-bis(diphenylphosphino)ethene) to give [CpFe(cdpe)CO]PF₆ and [CpFe(cdpe')(CO)₂]PF₆, respectively (cdpe' = monodentate cdpe) after reprecipitation with NH₄PF₆. UV irradiation of [CpFe(cdpe)CO]PF₆ under N₂ yields the binuclear dinitrogen complex [μ-N₂{CpFe(cdpe)}₂](PF₆)₂, which reacts with L = N₃⁻, NH₃, NO⁺ and (CD₃)₂CO respectively to yield the corresponding [CpFe(cdpe)L](PF₆)_x complexes (x = 0, 1, 2); with hydrazoic acid the HN₃ complex [CpFe(cdpe)(N₃H)]PF₆ is obtained. [CpFe(dppe)CO]PF₆ as well as the hitherto unknown complex [μ-dppe{CpFe(CO)₂}₂](PF₆)₂ could be obtained from CpFe(CO)₂Cl and dppe (dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane). All compounds have been characterized spectroscopically as well as by elemental analysis.

Zusammenfassung

Aus CpFe(CO)₂Cl und cdpe (Cp = η⁵-C₅H₅, cdpe = cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen) erhält man nach Umfällen mit NH₄PF₆ [CpFe(cdpe)CO]PF₆ und [CpFe(cdpe')(CO)₂]PF₆ (cdpe' = einzähniges cdpe). UV-Bestrahlung von [CpFe(cdpe)CO]PF₆ unter N₂ ergibt den zweikernigen Distickstoffkomplex [μ-N₂{CpFe(cdpe)}₂](PF₆)₂, der mit L = N₃⁻, NH₃, NO⁺ und (CD₃)₂CO zu [CpFe(cdpe)L](PF₆)_x (x = 0, 1, 2) reagiert; mit Stickstoffwasserstoffsäure wird der HN₃-Komplex [CpFe(cdpe)(N₃H)]PF₆ erhalten. Aus CpFe(CO)₂Cl und dppe (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) konnte neben [CpFe(dppe)CO]PF₆ auch das

* XXXVII. Mitteilung s. Lit. 1a.

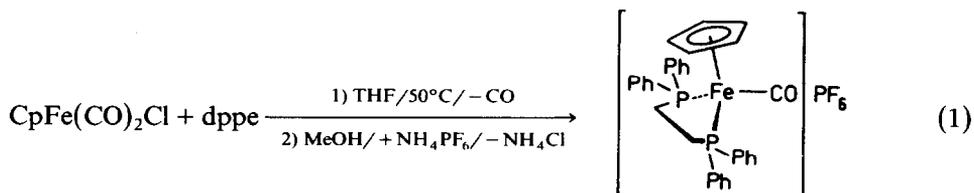
bislang unbekannte $[\mu\text{-(dppe)}\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$ erhalten werden. Alle Verbindungen wurden spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert.

Einleitung

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von Metall(0)-Azidokomplexen, wie z.B. $(\text{NEt}_4)_3[\mu\text{-(N}_3)_3\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2]$ oder $\text{NEt}_4[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_3]$, die wir als Ausgangsverbindungen für die Synthese neuer Stickstoffliganden in der Koordinationssphäre von Metallen benutzen wollten [1b]. Bei diesen Reaktionen trat, nicht ganz unerwartet, die störende Bildung von Isocyanat auf, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von CO- und N_3 -Liganden in einem Komplex häufig beobachtet wird [2,3]. Um diese Störreaktion zu vermeiden, haben wir auch das $[\text{CpFe}(\text{dppe})]^+$ -Fragment in unsere Untersuchungen einbezogen, von dem wir bereits früher die entsprechenden N_2^- , N_2H_4^- , NH_3^- sowie weitere Komplexe beschrieben haben [4]. Schwierigkeiten, einen Komplex wie $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{N}_3]$ zu erhalten, waren schliesslich der Grund, auch $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{L}]^+$ -Komplexe zu untersuchen (L = Ligand), über die hier berichtet wird.

Ergebnisse und Diskussion

Das Ausgangsprodukt für unsere Synthesen, $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{CO}]\text{PF}_6$, hatten wir seinerzeit in einer sehr einfachen und praktisch ohne Lösungsmittel ablaufenden Reaktion gemäss Gl. 1 aus $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ und dppe dargestellt [4]. Bei verschiedenen Ansätzen gemäss Gl. 1 haben wir jetzt beobachtet, dass neben dem einkernigen

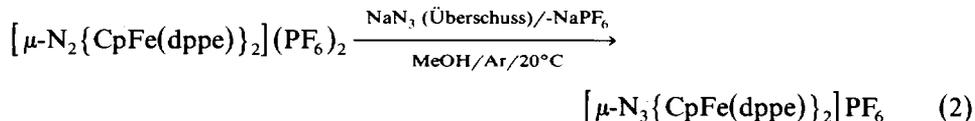


gleichzeitig auch der zweikernige Komplex $[\mu\text{-(dppe)}\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$ gebildet wurde, in dem zwei $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ -Fragmente durch dppe verbrückt sind. Das $[\mu\text{-(dppe)}\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2]^{2+}$ -Ion lässt sich jedoch vor dem Ausfällen mit NH_4PF_6 durch längeres Erhitzen des Reaktionsgemisches in MeOH ebenfalls in $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{CO}]^+$ -Ionen überführen. Es liess sich bislang nicht klären, warum bei manchen Ansätzen praktisch ausschliesslich $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{CO}]^+$, bei anderen jedoch ein Gemisch von $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{CO}]^+$ - und $[\mu\text{-(dppe)}\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2]^{2+}$ -Komplexen entsteht. Verschiedene Chargen von dppe sowie die Darstellungsmethode für $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$, entweder nach Angelici et al. [5] durch O_2 -Oxidation von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in Gegenwart von HBF_4 und nachfolgende Zugabe von NaCl oder nach Fehlhammer et al. [6] durch Luftoxidation von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in Gegenwart von HCl hatten darauf keinen Einfluss.

Das bislang nicht beschriebene $[\mu\text{-(dppe)}\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$ bildet hellgelbe Kristalle und wurde spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert (siehe Tab. 1); es löst sich gut in CH_3CN , DMF, DMSO und Aceton sowie mässig in MeOH, CH_2Cl_2 und CHCl_3 . In Festsubstanz zersetzt es sich allmählich ab 200°C .

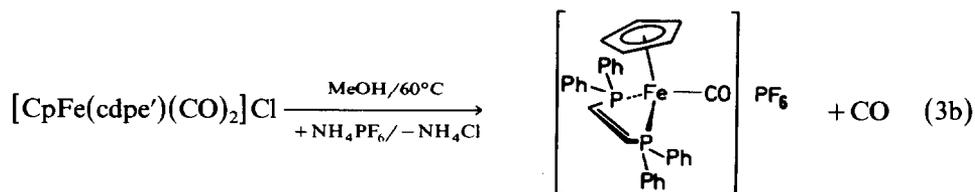
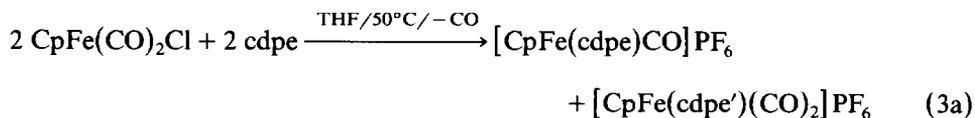
Wie bei analogen Komplexen schon von anderen beobachtet [7], erhält man von den Salzen relativ leicht Felddesorptions-Massenspektren. So lässt sich z.B. von $[\mu\text{-(dppe)}\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$ ein intensives Signal bei $m/e = 897$ für das Ion $[\mu\text{-(dppe)}\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2]\text{PF}_6^+$ beobachten.

Um $\text{CpFe}(\text{dppe})\text{N}_3$ zu erhalten, haben wir den leicht zugänglichen N_2 -Komplex $[\mu\text{-N}_2\{\text{CpFe}(\text{dppe})\}_2](\text{PF}_6)_2$ [4] nach Gl. 2 umgesetzt, dabei aber bislang trotz



des Überschusses an NaN_3 nur den zweikernigen N_3 -Komplex erhalten können. Das zunächst ockerbraune Reaktionsprodukt liefert bei der Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Petrolether schwarze Kristalle, die sich jedoch auch durch wiederholte Umkristallisation nicht analysenrein erhalten liessen; sie weisen im IR-Spektrum in KBr bzw. CH_2Cl_2 im Bereich von $2000\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ statt einer $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Absorption drei Banden bei 2120 , 2085 sowie 2060 cm^{-1} von unterschiedlicher Intensität auf.

Wegen dieser Schwierigkeiten sowie der Unzugänglichkeit des einkernigen $\text{CpFe}(\text{dppe})\text{N}_3$ haben wir auch die verwandten $[\text{CpFe}(\text{cdpe})]^+$ -Komplexe untersucht. Analog zu der Reaktion nach Gl. 1 erhält man gemäss Gl. 3 hellgelbe Kristalle von



$[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{CO}]\text{PF}_6$. Die $[\text{CpFe}(\text{cdpe})]^+$ -Komplexe lassen sich bequem $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifizieren (s. Tab. 1): Für die Cp-Protonen wird jeweils ein Signal bei 4–5 ppm beobachtet, das durch Kopplung mit den P-Atomen in ein Triplett aufgespalten ist; die C_6H_5 -Protonen treten als Multipllett bei 7–8 ppm auf. Von dem für die C_2H_2 -Protonen erwarteten Triplett lässt sich nur ein Signal getrennt bei ca. 8–9 ppm beobachten, die beiden anderen Signale werden von dem Multipllett der C_6H_5 -Protonen überlagert (Fig. 1).

$[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{CO}]\text{PF}_6$ löst sich gut in Aceton und CH_2Cl_2 , aber nur noch mässig in MeOH oder THF. Als Nebenprodukt bei der Reaktion nach Gl. 3a bildet sich nicht wie im $[\text{CpFe}(\text{dppe})]^+$ -System eine zweikernige Verbindung, sondern der hellgelbe einkernige Komplex $[\text{CpFe}(\text{cdpe}')(\text{CO})_2]\text{PF}_6$, in dem der cdpe-Ligand nur über ein Phosphoratom koordiniert ist. $[\text{CpFe}(\text{cdpe}')(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ lässt sich aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether abtrennen; es löst sich gut in CH_3CN . Wenn man vor Zugabe des NH_4PF_6 das Komplexgemisch von Gl. 3a in MeOH zum Sieden erhitzt, wird ausschliesslich $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{CO}]^+$ gebildet.

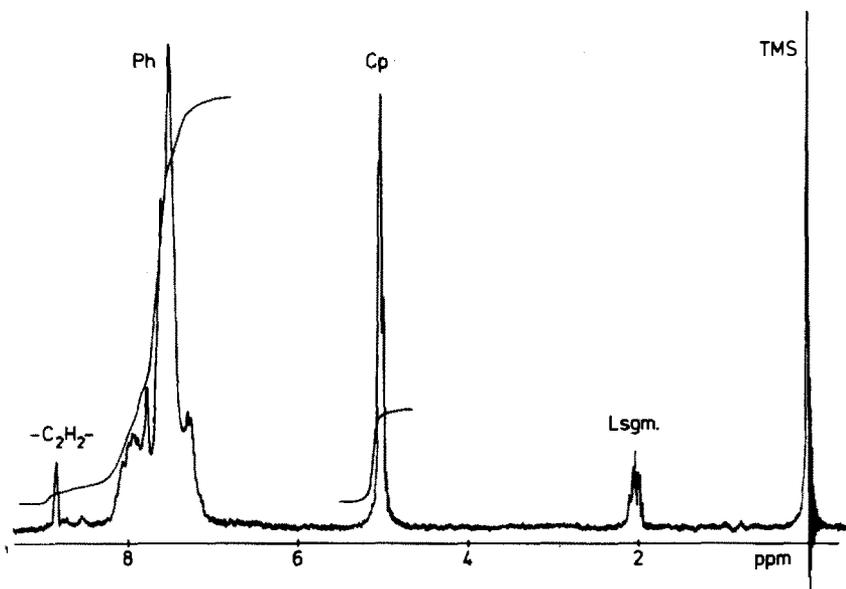
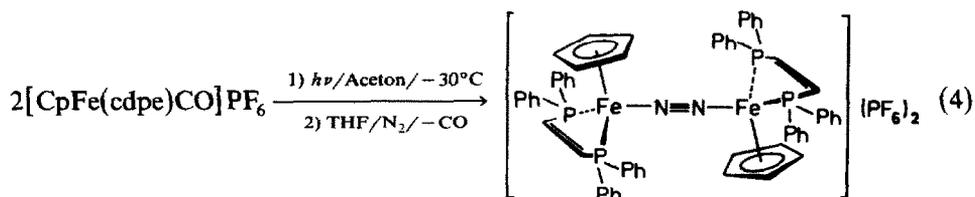


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{CO}]\text{PF}_6$ in $\text{Aceton-}d_6$.

Bei UV-Bestrahlung unter N_2 ergibt es gemäss Gl. 4 den N_2 -Zweikernkomplex,



der in orangen, stark elektrostatisch aufgeladenen Kristallen anfällt (Daten s. Tab. 1).

Aus der Hochfeldverschiebung $\Delta\delta$ 0.73 ppm des Cp-Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\mu\text{-N}_2\{\text{CpFe}(\text{cdpe})\}_2](\text{PF}_6)_2$ gegenüber $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{CO}]\text{PF}_6$ lässt sich folgern, dass der N_2 - im Vergleich zu dem CO-Liganden eine grössere Elektronendichte am Eisenzentrum verursacht. Dieser Effekt ist im $[\text{CpFe}(\text{cdpe})]^+$ -System noch deutlicher ausgeprägt als bei $[\text{CpFe}(\text{dppe})]^+$, wo $\Delta\delta$ 0.58 ppm beträgt [4].

Das analysenreine $[\mu\text{-N}_2\{\text{CpFe}(\text{cdpe})\}_2](\text{PF}_6)_2$ zeigt überraschenderweise im KBr-IR-Spektrum im Bereich von $2000\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ eine sehr schwache Bande bei 2045 cm^{-1} sowie eine etwas intensivere bei 2155 cm^{-1} ; im Ramanspektrum der Festsubstanz wird in diesem Bereich nur eine sehr intensive Bande bei 2052 cm^{-1} beobachtet. Dies weist darauf hin, dass die IR-Bande bei 2045 cm^{-1} der $\nu(\text{N}_2)$ -Schwingung von $[\mu\text{-N}_2\{\text{CpFe}(\text{cdpe})\}_2](\text{PF}_6)_2$ zuzuordnen ist, die durch eine geringfügige Störung der Zentrosymmetrie schwach IR-aktiv geworden ist. Die etwas intensivere Bande bei 2155 cm^{-1} rührt wahrscheinlich von dem einkernigen N_2 -Komplex $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{N}_2]\text{PF}_6$ her; dies wird daraus gefolgert, dass ihre Intensität

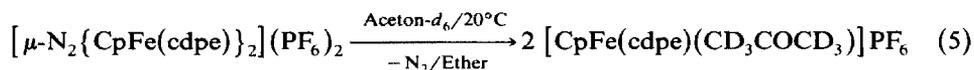
TABELLE 1
AUSGEWÄHLTE SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER DARGESTELLTEN CpFe-KOMPLEXE

Komplex	¹ H-NMR (ppm rel. TMS)	KBr-IR (cm ⁻¹)	FD-MS (m/e)	Farbe
[μ-(dppe){CpFe(CO) ₂] ₂ (PF ₆) ₂	7.48(m, Ph), 5.08(s, Cp), 2.37(s, C ₂ H ₄) ^a	2030s, 1985s ν(CO)	897(M ⁺ - PF ₆)	hellgelb
[μ-N ₃ (CpFe(dppe)) ₂]PF ₆	7.35(m, Ph), 3.90(t, Cp), 2.14-1.79(m, C ₂ H ₄) ^d	2120/2085/2060s ν _{as} (N ₃)	1079(M ⁺ - PF ₆)	schwarz
cdpe	7.25(m, Ph), 7.23(t, C ₂ H ₂) ^b [11]	[11]	396(M ⁺) [12]	weiss
[CpFe(cdpe)CO]PF ₆	8.41(C ₂ H ₂), 7.50(m, Ph), 4.75(t, Cp) ^d	1970 ν(CO)	545(M ⁺ - PF ₆) 517(M ⁺ - PF ₆ - CO)	hellgelb
[CpFe(cdpe)(CO) ₂]PF ₆	7.83(C ₂ H ₂), 7.28(m, Ph), 5.15(t, Cp) ^a	2060s, 2005s ν(CO)	573(M ⁺ - PF ₆) 545(M ⁺ - PF ₆ - CO)	hellgelb
[μ-N ₂ (CpFe(cdpe)) ₂](PF ₆) ₂	7.22(m, C ₂ H ₂ , Ph), 4.02(s, Cp) ^d	2155m-w; 2045vw ν(N ₂)/ Raman: 2052s	1179(M ⁺ - PF ₆ - N ₂)	orange
[CpFe(cdpe)(CD ₃ COCOD ₃)]PF ₆	8.58(C ₂ H ₂), 7.50(m, Ph), 4.38(s, Cp) ^c	1645s ν(CO)	Zers.	schwarz
CpFe(cdpe)N ₃	8.04(C ₂ H ₂), 7.25(m, Ph), 4.10(t, Cp) ^d	2025s, 1995sh ν _{as} (N ₃) 1280w ν _s (N ₃)	559(M ⁺)	schwarzviolett
[CpFe(cdpe)(N ₃ H)]PF ₆	-	2015s, 1980sh ν _{as} (N ₃) 1262m ν _s (N ₃)	517(M ⁺ - PF ₆ - HN ₃)	dunkelrot
[CpFe(cdpe)NH ₃]PF ₆	8.35(C ₂ H ₂), 7.30(m, Ph), 4.13(t, Cp), -0.25(s, NH ₃) ^d	3330m, 3265m, 3190w ν(NH) 1618m δ(NH ₂)	534(M ⁺ - PF ₆)	rot
CpFe(cdpe)H	7.77(C ₂ H ₂), 7.18(m, Ph), 3.88(t, Cp), -16.7(t, FeH) ^e	1842m-w ν(FeH)	EI: 518(M ⁺)	rot
[CpFe(cdpe)NO](PF ₆) ₂	9.06(C ₂ H ₂), 7.69(m, Ph), 5.90(s, Cp) ^a	1890s ν(NO)	692(M ⁺ - PF ₆)	goldbraun

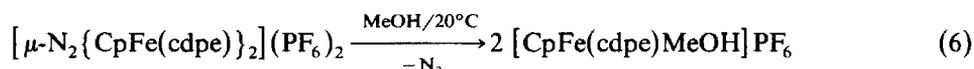
NMR: s = Singulett, t = Triplett, m = Multipllett; Lösung in ^a CD₃CN, ^b CD₃Cl, ^c Aceton-d₆, ^d CD₂Cl₂ und ^e THF-d₈. IR: s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, v = sehr.

nach dem Aufdrücken von 200 bar N_2 zunimmt. In reiner Form isolieren liess sich der Einkern- N_2 -Komplex bisher jedoch nicht.

$[\mu-N_2\{CpFe(cdpe)\}_2](PF_6)_2$ ist nur in CH_2Cl_2 gut und unzersetzt löslich; mit Ether lässt es sich daraus im plättchenförmigen, weitgehend luftstabilen Kristallen erhalten, die sich ab $199^\circ C$ unter N_2 -Entwicklung zersetzen. Im Gegensatz zu den in Aceton unzersetzt löslichen Komplexen $[\mu-N_2\{CpFe(dppe)\}_2](PF_6)_2$ [4] sowie $[\mu-N_2\{CpFe(dmpe)\}_2](BF_4)_2$ [8] ($dmpe = 1,2$ -Bis(dimethylphosphino)ethan) reagiert $[\mu-N_2\{CpFe(cdpe)\}_2](PF_6)_2$ mit Aceton unter N_2 -Entwicklung. Bei dem Versuch, für 1H -NMR-Spektren eine Aceton- d_6 -Lösung herzustellen, wurde gemäss Gl. 5 die Bil-

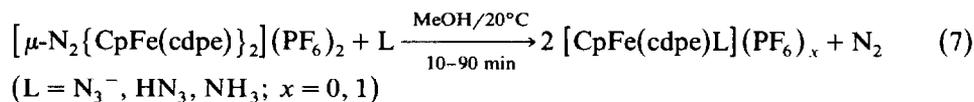


dung des Aceton- d_6 -Komplexes beobachtet, der in Form schwarzer Kristalle isolierbar und unzersetzt nur in Aceton löslich ist. Auch mit MeOH lässt sich der N_2 -Ligand nach Gl. 6 leicht abspalten:



Die in MeOH suspendierten orangen Kristalle des N_2 -Komplexes wandeln sich dabei in hellviolette Kristalle um, die im KBr-IR-Spektrum eine charakteristische scharfe $\nu(OH)$ -Bande bei 3555 cm^{-1} aufweisen und wahrscheinlich den MeOH-Komplex darstellen. Sie zerfallen beim Trocknen im Vakuum bei $20^\circ C$ unter Angabe von MeOH zu einem braunen, nicht näher charakterisierten Produkt.

Die Instabilität des N_2 -Komplexes in MeOH ermöglicht den bequemen Zugang zu $[CpFe(cdpe)L]^+$ -Komplexen nach Gl. 7:



Dabei wird der N_2 -Komplex in MeOH suspendiert, spaltet N_2 ab und liefert die $[CpFe(cdpe)L](PF_6)_x$ -Komplexe, die durchweg so schlecht löslich in MeOH sind, dass sie sofort und analysenrein ausfallen. Auf diese Weise liess sich als eine unserer Zielverbindungen $[CpFe(cdpe)N_3]$ erhalten; es bildet schwarzviolette, elektrostatisch aufgeladene Kristalle, ist praktisch luft- sowie lichtstabil, löst sich gut in Aceton, CH_2Cl_2 , THF, $CHCl_3$ und CCl_4 und wurde wie üblich charakterisiert (s. Tab. 1). Zusätzlich liess sich auch ein ^{14}N -NMR-Spektrum (Fig. 2) erhalten. Neben dem Signal des gasförmigen Stickstoffs bei -65 ppm sind drei deutlich getrennte Signale bei -121 (N_β), -262 (N_γ) und -380 ppm (N_α) mit in dieser Reihenfolge zunehmender Halbwertsbreite zu beobachten.

Mit Stickstoffwasserstoffsäure in MeOH erhält man gemäss Gl. 7 rote, licht- und temperaturempfindliche Kristalle des HN_3 -Komplexes $[CpFe(cdpe)(N_3H)]PF_6$. Er stellt neben $[Co(NH_3)_5(N_3H)](ClO_4)_3$ [9] den unseres Wissens einzigen isolierten Komplex mit einem HN_3 -Liganden dar. Charakteristisch für $[CpFe(cdpe)(N_3H)]PF_6$ ist die $\nu(NH)$ -Bande bei 3365 cm^{-1} im IR-Spektrum; sie ist nur in Polyethylen- oder Hostafon-Verreibungen zu beobachten und tritt nach Deuterierung mit CD_3OD zu $[CpFe(cdpe)(N_3D)]PF_6$ nicht mehr auf. Eine Bande bei 3260 cm^{-1} , die in den KBr-IR-Spektren sowohl des N_3H - wie auch des N_3D -Komplexes auftritt, dürfte der Kombinationsschwingung $\nu_{as} + \nu_s(N_3)$ zuzuordnen sein (2015 bzw. 1262 cm^{-1}).

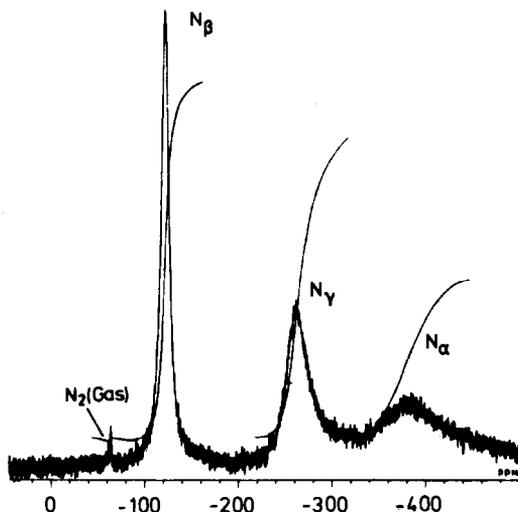
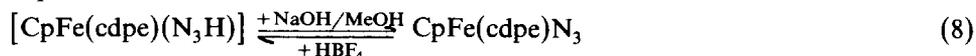


Fig. 2. ^{14}N -NMR-Spektrum von $\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{N}_3$ in CD_2Cl_2 .

Die $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Absorption als zweite charakteristische IR-Bande wird bei 2015 cm^{-1} beobachtet und liegt somit noch 10 cm^{-1} niedriger als die entsprechende Bande von $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{N}_3]$; hier wird also ähnliches beobachtet wie bei den CN-Analoga $\text{Na}[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}]$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNH}$, deren $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen bei 2058 bzw. 2016 cm^{-1} auftreten [10].

^1H -NMR-spektroskopisch liess sich $[\text{CpFe}(\text{cdpe})(\text{N}_3\text{H})]\text{PF}_6$ nicht untersuchen, da es mit allen Solventien, in denen es sich ausreichend löst, z.B. CH_3CN , reagiert; die dabei gebildeten Produkte konnten bislang noch nicht näher charakterisiert werden. In MeOH , in dem es nur spurenweise löslich ist, kann es gemäss Gl. 8 reversibel deprotoniert werden:

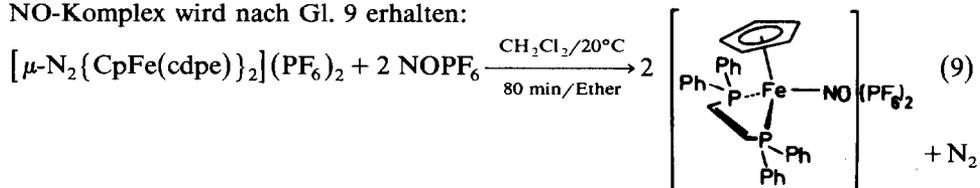


Bei dieser heterogenen Reaktion tritt also die beim Auflösen stets beobachtete Zersetzung von $[\text{CpFe}(\text{cdpe})(\text{N}_3\text{H})]\text{PF}_6$ nicht auf.

Der ebenfalls nach Gl. 7 erhältliche rote NH_3 -Komplex $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{NH}_3]\text{PF}_6$ kristallisiert aus THF als $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{NH}_3]\text{PF}_6 \cdot 2\text{THF}$, das beim Trocknen im HV ein Solvatmolekül verliert; Umkristallisation aus Aceton liefert $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{NH}_3]\text{PF}_6 \cdot \text{Aceton}$.

Im Hinblick auf die Reaktivität von N-Liganden haben wir versucht, den NH_3 -Liganden in $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{NH}_3]\text{PF}_6$ mit starken Basen zu deprotonieren. Mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, BuLi und LiAlH_4 war dies jedoch nicht möglich; letzteres liefert in THF vielmehr den Hydridokomplex $\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{H}$, der sich gut in THF sowie mässig in Ether und Aceton löst.

Der als Ausgangsverbindung für weiterführende Reaktionen uns interessierende NO-Komplex wird nach Gl. 9 erhalten:



$[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{NO}](\text{PF}_6)_2$ fällt dabei in hellbraunen Kristallen an, die sich gut in CH_3CN , DMF, DMSO und Aceton lösen. Aus der relativ hohen $\nu(\text{NO})$ -Frequenz bei 1890 cm^{-1} lässt sich auf eine lineare Fe–N–O-Gruppe schliessen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden – sofern nicht anders vermerkt – bei 20°C unter N_2 in destillierten, absoluten Lösungsmitteln durchgeführt und, wenn möglich, IR-spektroskopisch verfolgt. Aufnahme der Spektren: IR: IMR 16 der Fa. Zeiss, Feststoffe als KBr-Presslinge, Lösungen in CaF_2 -Küvetten unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen. $^1\text{H-NMR}$: JNM-PMX-60 der Fa. JEOL. MS (nach der Felddesorptions-Methode): Varian MAT 212. Raman: Varian Cary 82. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 W-Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ wurde nach Lit. [5,6] dargestellt, die Liganden dppe und cdpe von der Fa. Ventron GmbH, Karlsruhe bezogen. Der verwendete Petrolether siedet zwischen $60\text{--}80^\circ\text{C}$.

Synthesen

1. $[\mu\text{-(dppe)}\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$

Eine innige Verreibung von 2.1 g (10.0 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ und 4.2 g (10.2 mmol) dppe wird im offenen Schlenkrohr mit 5 ml THF versetzt und auf 50°C erwärmt. Nach Aufschäumen und Gelbfärbung wird das THF abgezogen, der Rückstand in 50 ml MeOH aufgenommen und ungelöstes dppe abfiltriert. Beim Zutropfen einer Lösung von 1.8 g (11.0 mmol) NH_4PF_6 in 5 ml MeOH fällt ein gelber Feststoff aus, der mit CH_2Cl_2 gewaschen wird, bis im KBr-IR-Spektrum die $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1970 cm^{-1} völlig verschwunden ist (ca. 50 ml CH_2Cl_2). Nach Trocknen im Vakuum erhält man 2.55 g (48.9% bez. auf $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.14; H, 3.26; $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{P}_4\text{O}_4\text{Fe}_2$ (1042.25) ber.: C, 46.09; H, 3.29%.

2. $[\mu\text{-N}_3\{\text{CpFe}(\text{dppe})\}_2]\text{PF}_6$

Eine Suspension von 1.47 g (1.08 mmol) $[\mu\text{-N}_2\{\text{CpFe}(\text{dppe})\}_2](\text{PF}_6)_2$ und 200 mg NaN_3 in 50 ml MeOH wird 6 h unter Ar-Durchleiten gerührt. Der gebildete ockerbraune Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Überschichten mit Petrolether fallen schwarze Kristalle aus, die mit 10 ml Aceton gewaschen, aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert und im ÖV getrocknet werden. Ausbeute: 830 mg (62.8% bez. auf N_2 -Komplex). Elementaranalyse: Gef.: C, 59.58; H, 4.94; N, 3.07; $\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{N}_3\text{F}_6\text{P}_5\text{Fe}$ (1223.79) ber.: C, 60.85; H, 4.61; N, 3.43%.

3. $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{CO}]\text{PF}_6$

Eine Verreibung von 2.1 g (10.0 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ und 4.0 g (10.1 mmol) cdpe wird im offenen Schlenkrohr mit 5 ml THF versetzt und auf 50°C erwärmt. Innerhalb von 10 min schäumt das Gemisch auf und wird gelb. Das THF wird abkondensiert, der Rückstand in 50 ml MeOH aufgenommen und unter Rückfluss erhitzt, bis im IR-Lösungsspektrum nur noch die $\nu(\text{CO})$ -Bande von $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{CO}]\text{Cl}$ bei 1980 cm^{-1} auftritt. Beim Zutropfen einer Lösung von 1.8 g (11.0 mmol)

NH_4PF_6 in 5 ml MeOH fallen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 6.0 g (86.9% bez. auf $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$). Aus der Mutterlauge kristallisiert bei Einengen und Kühlen auf -30°C weiterer Komplex aus. Elementaranalyse: Gef.: C, 55.71; H, 3.95; $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{OP}_3\text{Fe}$ (690.30) ber.: C, 55.67; H, 3.94%.

4. $[\text{CpFe}(\text{cdpe}')(\text{CO})_2]\text{PF}_6$

0.7 g (3.30 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ und 1.33 g (3.36 mmol) cdpe werden wie unter 3. miteinander umgesetzt. Man nimmt in 20 ml MeOH auf, filtriert und fällt mit einer Lösung von 0.6 g (3.67 mmol) NH_4PF_6 in 2 ml MeOH das gelbe Komplexbgemisch aus. Nach fraktionierter Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$, wobei $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{CO}]\text{PF}_6$ zuerst ausfällt und Waschen mit MeOH erhält man 900 mg $[\text{CpFe}(\text{cdpe}')(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ (38.0% Ausbeute bez. auf $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$). Elementaranalyse: Gef.: C, 55.16; H, 3.59; $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{Fe}$ (718.31) ber.: C, 55.17; H, 3.79%.

5. $[\mu\text{-N}_2\{\text{CpFe}(\text{cdpe})\}_2](\text{PF}_6)_2$

10.7 g (15.5 mmol) $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{CO}]\text{PF}_6$ werden in 450 ml Aceton bei -30°C unter Durchleiten eines schwachen N_2 -Stroms 15 h bestrahlt. Das Aceton wird bei 20°C abkondensiert, der schwarze Rückstand in 140 ml THF aufgenommen und 2.5 h unter N_2 gerührt, wobei der N_2 -Komplex langsam ausfällt. Das THF wird abkondensiert, der orangebraune Rückstand mit einem 1:1-Gemisch THF/Ether gewaschen, bis die Waschlauge nahezu farblos bleibt, und im Vakuum 2 h getrocknet. Ausbeute: 10.3 g oranges Pulver (98.2% bez. auf $[\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{CO}]\text{PF}_6$). Elementaranalyse: Gef.: C, 55.04; H, 4.06; N, 2.08; $\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_6\text{Fe}_2$ (1352.59) ber.: C, 55.05; H, 4.02; N, 2.07%.

6. $[\text{CpFe}(\text{cdpe})(\text{CD}_3\text{COCD}_3)]\text{PF}_6$

$[\mu\text{-N}_2\{\text{CpFe}(\text{cdpe})\}_2](\text{PF}_6)_2$ wird in Aceton- d_6 gelöst; nach beendeter N_2 -Entwicklung fallen beim Zutropfen von Ether quantitativ schwarze Kristalle des Acetonkomplexes aus. Elementaranalyse: Gef.: C, 56.28; H, 3.76; $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{D}_6\text{F}_6\text{OP}_3\text{Fe}$ (726.32) ber.: C, 56.22; H, 3.75%.

7. $\text{CpFe}(\text{cdpe})\text{N}_3$

Durch eine Suspension von 3.1 g (2.29 mmol) $[\mu\text{-N}_2\{\text{CpFe}(\text{cdpe})\}_2](\text{PF}_6)_2$ und 1.0 g (15.4 mmol) NaN_3 in 120 ml MeOH leitet man 2 h einen Ar-Strom. Dabei löst sich der orange Ausgangskomplex auf und gleichzeitig fallen violett-schwarze Kristalle des Azidokomplexes aus. Sie werden abfiltriert, mit MeOH gewaschen und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ umkristallisiert. Ausbeute: 2.49 g (97.2% bez. auf N_2 -Komplex). Elementaranalyse: Gef.: C, 66.60; H, 4.90; N, 7.49; $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{P}_2\text{Fe}$ (559.35) ber.: C, 66.56; H, 4.86; N, 7.51%.

8. $[\text{CpFe}(\text{cdpe})(\text{N}_3\text{H})]\text{PF}_6$

Zu einer Suspension von 700 mg (0.51 mmol) $[\mu\text{-N}_2\{\text{CpFe}(\text{cdpe})\}_2](\text{PF}_6)_2$ in 30 ml MeOH werden unter Lichtausschluss 10 ml einer ca. 1-molaren Lösung von HN_3 in Aceton getropft. Der Ausgangskomplex reagiert innerhalb von 15 min unter N_2 -Entwicklung ab, gleichzeitig fallen rote Kristalle des N_3H -Komplexes aus. Nach Einengen auf 5 ml filtriert man ab, wäscht mit 5 ml MeOH und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 700 mg (97.3% bez. auf N_2 -Komplex). Elementaranalyse: Gef.:

C, 52.83; H, 4.06; N, 5.97; $C_{31}H_{28}F_6N_3P_3Fe$ (705.32) ber.: C, 52.79; H, 4.00; N, 5.96%.

Nach demselben Verfahren lässt sich auch $[CpFe(dppe)(N_3H)]PF_6$ darstellen.

9. $[CpFe(cdpe)NH_3]PF_6$

In eine Suspension von 2.7 g (1.99 mmol) $[\mu-N_2\{CpFe(cdpe)\}_2](PF_6)_2$ in 150 ml MeOH wird NH_3 eingeleitet, bis sich der Ausgangskomplex vollständig umgesetzt hat (ca. 1 h); gleichzeitig fällt rotes $[CpFe(cdpe)NH_3]PF_6$ aus. Nach Einengen auf 30 ml wird der Feststoff abfiltriert, aus Aceton/ CH_2Cl_2 (1/1) bei 20/–30°C umkristallisiert und am HV getrocknet. Ausbeute: 2.6 g (96.2% bez. auf N_2 -Komplex). Elementaranalyse: Gef.: C, 54.76; H, 4.42; N, 2.11; $C_{31}H_{30}F_6NP_3Fe$ (679.32) ber.: C, 54.81; H, 4.45; N, 2.06%.

10. $CpFe(cdpe)H$

500 mg (0.74 mmol) $[CpFe(cdpe)NH_3]PF_6$ werden in eine Lösung von 100 mg (2.64 mmol) $LiAlH_4$ in 30 ml THF gegeben, worauf das Reaktionsgemisch gast und gelb wird. Nach Ende der Gasentwicklung gibt man 10 ml MeOH zu, kondensiert die Lösungsmittel im Vakuum ab und extrahiert mit 60 ml Ether. Durch erneutes Abkondensieren, Lösen des Rückstands in THF und Überschichten mit MeOH erhält man nach 1 d rote Kristalle des Hydridokomplexes. Ausbeute: 190 mg (49.5% bez. auf $[CpFe(cdpe)NH_3]PF_6$). Elementaranalyse: Gef.: C, 71.82; H, 5.46; $C_{31}H_{28}P_2Fe$ (518.32) ber.: C, 71.83; H, 5.45%.

11. $[CpFe(cdpe)NO](PF_6)_2$

1.4 g (1.02 mmol) $[\mu-N_2\{CpFe(cdpe)\}_2](PF_6)_2$ werden in 80 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 400 mg (2.28 mmol) festem $NOPF_6$ versetzt. Nach Abklingen der N_2 -Entwicklung (ca. 2 h) überschichtet man mit 150 ml Ether. Die sich bildenden goldbraunen Kristalle des NO-Komplexes werden abdekantiert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.4 g (82.0% bez. auf N_2 -Komplex). Elementaranalyse: Gef.: C, 44.52; H, 3.25; N, 1.64; $C_{31}H_{27}F_{12}NOP_4Fe$ (837.27) ber.: C, 44.47; H, 3.25; N, 1.67%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Literatur

- 1 (a) D. Sellmann und J. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 249; (b) D. Sellmann, W. Weber, G. Liehr und H.P. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 155.
- 2 H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 331.
- 3 R. Mason, G.A. Rusholme, W. Beck, H. Engelmann, K. Joos, B. Lindenberg und H.S. Smedal, *Chem. Commun.*, (1971) 496.
- 4 D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 211.
- 5 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 345.
- 6 W.P. Fehlhammer in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der präparativen Chemie*, 3. Aufl., Bd. III, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1953.

- 7 S.G. Davies, J. Hibberd, S.J. Simpson, S.E. Thomas und O. Watts, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 701.
- 8 W.E. Silverthorn, *Chem. Commun.*, (1971) 1310.
- 9 F. Monacelli, G. Mattogno, D. Gattegno und M. Maltese, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 686.
- 10 E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) P27.
- 11 (a) A.M. Aguiar und D. Daigle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2299; (b) H. Marsmann und H.G. Horn, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 137.
- 12 K.K. Chow und C.A. McAuliffe, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 247.