

Optisch aktive Übergangsmetallkomplexe

C *. Photochemisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung in optisch aktiven Phosphido-verbrückten Eisenkomplexen des Typs $[\text{CpFe}(\mu\text{-PR}_2)\text{CO}]_2$ und $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_2]$

Henri Brunner * und Hermann Peter

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31,
D-8400 Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. März 1990)

Abstract

Starting from the optically active P–H phospholanes diopholane HPDph and tarpholane HPTph as well as HPMePh the phosphido bridged iron complexes 1–4 have been prepared and characterized. Complexes 1–4 form mixtures of *cis-trans* isomers with respect to the Cp and CO ligands. In addition, the complexes *trans-2* and *trans-3* exist as two diastereomers differing only in the configuration of the Fe atoms. Complexes 1–4 undergo in solution a photochemically induced *cis-trans* isomerization process, for which a CO dissociation is discussed.

Zusammenfassung

Ausgehend von den optisch aktiven P–H-Phospholanen Diopholan HPDph und Tarpholan HPTph sowie HPMePh wurden die Phosphido-verbrückten Eisenkomplexe 1–4 synthetisiert und charakterisiert. Die Komplexe 1–4 liegen als *cis-trans*-Isomere in Bezug auf die Liganden Cp und CO vor. Die Komplexe *trans-2* und *trans-3* spalten zusätzlich in Diastereomere auf, die sich nur in der Konfiguration der Fe-Atome unterscheiden. Die Komplexe 1–4 unterliegen in Lösung einem photochemisch induzierten *cis-trans*-Isomerisierungsprozess, für den eine CO-Dissoziation diskutiert wird.

Einleitung

Zweikernige Phosphido-verbrückte Komplexe vom Typ $[\text{CpFe}(\mu\text{-PR}_2)\text{CO}]_2$ und $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_2]$ wurden erstmals 1963 von Hayter dargestellt [2,3].

* XCIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Diese Komplexe existieren jeweils als stabile *cis-trans*-Isomere, wobei die *trans*-isomeren Hydrido-Phosphido-verbrückten Verbindungen zusätzlich in Form von Enantiomeren vorliegen. Bislang wurden bei der Synthese der Phosphido-verbrückten Eisenkomplexe nur achirale μ -PR₂-Liganden verwendet. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir neben μ -PMePh-verbrückten Komplexen, Phosphido-verbrückte Metallkomplexe mit optisch aktiven Brückenliganden [4]. Wir nutzen dazu die von (*R,R*)-Weinsäure abgeleiteten Phospholane Diopholan H-PDph und Tarpholan H-PTph [5], deren Gerüste zusammen mit den verwendeten Abkürzungen in der vorhergehenden Arbeit [1] angegeben sind.

Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthese, die Charakterisierung sowie die photochemisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung der dimeren Phosphido-verbrückten Eisenkomplexe mit PDph-, PTph- und PMePh-Brückenliganden.

Darstellung und Charakterisierung der Komplexe 1-4

Schema 1 enthält die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten stereoisomeren Komplexe 1-4.

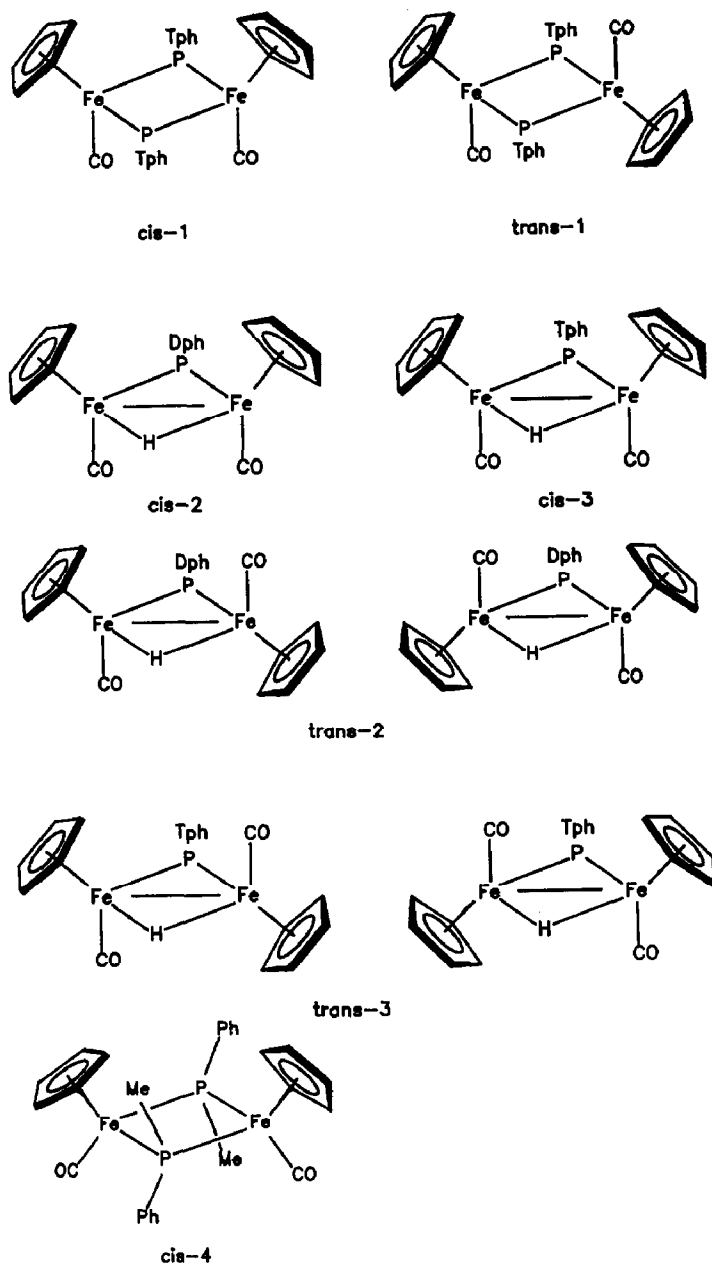
Komplex *cis-1* und *trans-1*. Ausgehend von Tarpholan wird durch Reaktion mit einer äquimolaren Menge an ⁿBuLi zunächst das reaktive lithiierte Phospholanid dargestellt [5]. Die Umsetzung mit CpFe(CO)₂I und die anschließende thermische Behandlung liefert die als Isomerengemisch vorliegenden Komplexe *cis-1* und *trans-1*. Zusätzlich entstehen die Hydrido-Phosphido-verbrückten Verbindungen *cis-3* und *trans-3*. An einer mit Kieselgel gefüllten Chromatographiesäule gelingt es bei -25 °C mit Petrolether 40-60/Ether (10:6), die Komplexe voneinander zu trennen.

Die Aufspaltung der Tarpholanido-verbrückten Eisenkomplexe 1 in stabile *cis-trans*-Isomere kommt durch die zwei möglichen Orientierungen der Cp- bzw. CO-Liganden in Bezug auf das Fe₂P₂-Gerüst zustande [2,6]. Der symmetrische Fe₂P₂-Ring ist planar (Schema 1).

Die Charakterisierung der Komplexe 1 erfolgte auf der Basis von IR-, NMR- und Massenspektroskopie. Beide stereoisomeren Verbindungen weisen im IR-Spektrum CO-Absorptionsbanden auf (*cis-1*: 1939 cm⁻¹, *trans-1*: 1905 cm⁻¹), die im für terminal gebundene Carbonylliganden typischen Bereich liegen. Für *cis*- und *trans-1* findet man im Felddesorptionsmassenspektrum den berechneten Molekülpeak.

Kennzeichnend für Komplex *cis-1* ist eine C₂-Achse, die senkrecht auf der Fe₂P₂-Ebene steht. Demnach sind von den vier Phospholanido-Hälften jeweils zwei magnetisch äquivalent. Auch Komplex *trans-1* enthält eine C₂-Achse, die in Richtung der Brücken-P-Atome verläuft. Die magnetische Äquivalenz der entsprechenden Protonengruppen innerhalb eines Tarpholanido-Liganden ist die Folge. Die beiden Phospholanido-Liganden dagegen sind voneinander verschieden.

Im ¹H-NMR-Spektrum spalten die Signale der zehn äquivalenten Cyclopentadienylprotonen in *cis-1* ($\delta = 4.22$ ppm) und *trans-1* ($\delta = 4.24$ ppm) durch Kopplung mit jeweils zwei P-Atomen in Triplets auf. Den strukturierten Multipletts für das ABX-System bestehend aus Methylen- und Methinprotonen können selbst in den ³¹P-entkoppelten Spektren keine vicinalen oder geminalen Kopplungskonstanten entnommen werden. In Übereinstimmung mit den Symmetriebetrachtungen liefern die Methoxyprotonen sowohl in *cis-1* ($\delta = 3.13, 3.04$ ppm) als auch in *trans-1* ($\delta = 3.21, 3.13$ ppm) zwei Singulettensignale.



Schema 1

Die ^1H -entkoppelten ^{13}C -Spektren für *cis*-1 und *trans*-1 sind nahezu identisch aufgebaut. Für beide Isomere spaltet die Carbonylresonanz durch Kopplung mit zwei P-Atomen in ein Triplet auf (*cis*-1: $\delta = 222.7$ ppm, *trans*-1: 223.8 ppm), wogegen die zehn Cyclopentadienylprotonen jeweils nur ein Singulett ergeben (*cis*-1: $\delta = 82.1$ ppm, *trans*-1: 82.1 ppm). Sowohl in *cis*-1 als auch in *trans*-1 sind je zwei diastereotope Methoxy- (*cis*-1: $\delta = 57.1, 55.7$ ppm; *trans*-1: $\delta = 57.2, 56.2$ ppm), Methin- (*cis*-1: $\delta = 86.3, 85.1$ ppm; *trans*-1: $\delta = 86.5, 85.5$ ppm) und Methy-

len-C-Atome (*cis*-1: $\delta = 37.0, 34.1$ ppm; *trans*-1: $\delta = 36.5, 34.2$ ppm) zu beobachten.

In den ^{31}P -NMR-Spektren treten für *cis*-1 bzw. *trans*-1 charakteristische Unterschiede auf, so dass eine Strukturzuordnung möglich ist. Die identischen Phosphoratome in *cis*-1 rufen ein Signal bei -21.3 ppm hervor. In *trans*-1 dagegen sind die P-Atome magnetisch inäquivalent. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt deshalb vier Linien, die als AB-System zweier stark koppelnder Phosphoratome zu interpretieren sind ($\delta = -23.9, -25.6$ ppm; $J(\text{PP}) = 230$ Hz). Die chemischen Verschiebungen bei hohem Magnetfeld bestätigen für beide Verbindungen, dass die Phospholanido-Brücken nichtbindende Fe-Fe-Abstände überspannen.

Komplexe *cis*-2, *trans*-2 und *cis*-3, *trans*-3. Die Hydrido-Phosphido-verbrückten Eisenkomplexe 2 und 3 werden aus den optisch aktiven Phosphinen H-PDph bzw. H-PTph [5] und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in Toluol synthetisiert. Nach einer Reaktionszeit von 5 h bei 110°C sind die Umsetzungen, die IR-spektroskopisch anhand der CO-Banden leicht verfolgt werden können, nahezu vollständig. An einer mit Kieselgel gefüllten Säule wird mit einem Lösungsmittelgemisch Petrolether 40–60/Ether (1.8 : 1) zuerst nicht umgesetztes Edukt, dann *trans*-2 bzw. *trans*-3 gefolgt von den jeweiligen *cis*-Komplexen eluiert. Die Gesamtausbeuten betragen über 80%.

Die *cis*-*trans*-Orientierungsmöglichkeit der Cp- und CO-Liganden in Bezug auf das Fe_2P_2 -Gerüst führt auch bei den Hydrido-Phosphido-verbrückten Komplexen zu stabilen *cis*-*trans*-Isomeren (Schema 1). Komplexe des Typs *trans*- $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_2]$ liegen ausserdem als Enantiomerenpaare vor. In Verbindung mit den optisch reinen Phospholanidoliganden können daher für *trans*-2 und *trans*-3 jeweils zwei diastereomere Komplexe mit *R,R*- bzw. *S,S*-konfigurierten Fe-Atomen unterschieden werden. Die *cis*-Isomeren dagegen bilden *meso*-Formen (*R,S*-Konfiguration an den Fe-Atomen). Die Komplexe 2 und 3 sind bei Raumtemperatur nicht nur bezüglich ihrer *cis*-*trans*-Geometrie, sondern auch bezüglich ihrer Konfiguration an den Eisenzentren stabil. Eine vollständige chromatographische Trennung der diastereomeren *trans*-Verbindungen ist allerdings nicht möglich.

Im IR-Spektrum zeigen die Komplexe 2 und 3 jeweils eine starke CO-Bande. Die minimalen Strukturunterschiede der entsprechenden diastereomeren *trans*-Komplexe haben auf die Lage der CO-Schwingungen keinen Einfluss, so dass in den Gemischen nur eine CO-Bande gefunden wird (*cis*-2: 1958 cm^{-1} , *trans*-2: 1919 cm^{-1} , *cis*-3: 1953 cm^{-1} , *trans*-3: 1912 cm^{-1}). In den Felddesorptionsmassenspektren findet man für die Komplexe 2 und 3 die berechneten Molekülpeaks.

Die Verbindungen *cis*-2 und *cis*-3 enthalten keine molekülinternen Symmetrieelemente, so dass nicht nur die Cyclopentadienylringe, sondern auch alle anderen Protonengruppen magnetisch inäquivalent sind. Die Aufspaltung der Cyclopentadienylsignale in Dubletts kommt durch die Phosphorkopplung zustande (*cis*-2: $\delta = 4.00$ und 3.97 ppm, *cis*-3: $\delta = 4.19$ und 4.12 ppm) Die Methoxyprotonen im Komplex *cis*-3 liefern zwei Singulettsignale, im korrespondierenden Diopholanido-verbrückten Komplex dagegen fallen die Signale für die Methylprotonen des Dioxolanrings zusammen (*cis*-3: $\delta = 3.21$ und 3.11 ppm, *cis*-2: 1.62 ppm). Die Multipletstrukturen der Methylen- und Methinprotonen sind als zwei überlagerte ABX-Systeme zu interpretieren. Die Hydridoprotonen rufen charakteristische zu hohem Magnetfeld verschobene Signale hervor, deren Dublettstrukturen durch Kopplung mit den Phosphoratomen zustandekommen (*cis*-2: $\delta = -19.53$ ppm, *cis*-3: $\delta = -19.61$ ppm).

Für die *trans*-konfigurierten Verbindungen existiert je eine C_2 -Symmetrieachse, wodurch sich sowohl die Cp-Liganden als auch die Phospholanido-Hälften ineinander überführen lassen. Die beiden Diastereomeren bedingen allerdings eine Verdoppelung der Anzahl der Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Die Cp-Resonanzen (*trans*-2: $\delta = 4.19$ und 4.18 ppm, *trans*-3: $\delta = 4.40$ und 4.34 ppm) treten ebenso wie die zu tiefem Feld verschobenen Hydridoresonanzen (*trans*-2: $\delta = -18.70$ und -18.83 ppm, *trans*-3: $\delta = -18.76$ und -18.81 ppm) aufgrund der Phosphorkopplung als Dubletts auf. Die diastereomeren Methylen- und Methinprotonen bilden komplizierte Signalmuster.

In den ^{31}P -NMR-Spektren findet man für alle *cis*-*trans*-isomeren Komplexe 2 und 3 stark Tieffeld-verschobene Singulettts (*cis*-2: $\delta = 214.6$ ppm, *trans*-2: $\delta = 211.6$ und $\delta = 211.0$ ppm, *cis*-3: $\delta = 193.7$ ppm, *trans*-3: $\delta = 191.0$ und 190.9 ppm). Die Tieffeldverschiebung ist ein Indiz für das Vorhandensein einer Fe-Fe-Bindung in den Komplexen.

Komplex *cis*-4. Der μ -PMePh-verbrückte Komplex *cis*-4 wird durch Reaktion von Methylphenylphosphin [7] mit $^n\text{BuLi}$ und anschließende Umsetzung mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ synthetisiert. Mit dem Einbau von μ -PMePh als Brückenligand tritt nicht nur eine *cis*-*trans*-Isomerie der Cp- und CO-Liganden, sondern eine zusätzliche *cis*-*trans*-Isomerie bezüglich der Reste Ph und Me an den P-Atomen auf. Insgesamt sind deshalb fünf stereoisomere Diphosphido-verbrückte Verbindungen $[\text{CpFe}(\mu\text{-PMePh})\text{CO}]_2$ und drei stereoisomere Hydrido-Phosphido-verbrückte Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_2]$ vorhanden [4]. Die Chromatographie an Kieselgel mit Toluol führt zur Auftrennung des Komplexgemisches in drei deutlich unterscheidbare Zonen. Die spektroskopischen Untersuchungen beweisen allerdings, dass nur Zone 2 ein reines Stereoisomer enthält. In den beiden anderen Zonen dagegen liegen Isomerengemische vor.

Komplex *cis*-4 weist im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 1950 cm^{-1} auf. Durch Vergleich dieser Wellenzahl mit IR-Daten für die Verbindungen *cis*-1 und *trans*-1 wird Komplex *cis*-4 in die Kategorie der *cis*-Verbindungen eingeordnet. Im Felddesorptionsmassenspektrum zeigt *cis*-4 den Molekülpeak.

Das ^1H -NMR-Spektrum enthält neben dem Multiplett für die Phenylprotonen ($\delta = 7.76$ – 7.03 ppm) und einem Triplet für die 10 Cyclopentadienylprotonen ($\delta = 3.91$ ppm) insgesamt 8 Linien im Methylbereich ($\delta = 1.96$, dd und 1.91 ppm, dd). Das Aufspaltungsmuster der Methylprotonen kann nur als System zweier unterschiedlicher Methylgruppen, die je mit einem nahen und entfernten P-Atom koppeln, verstanden werden [2,8,9]. Die Reduktion auf zwei Signale im $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt diese Annahme.

Symmetriebetrachtungen für die μ -PMePh verbrückten Komplexe mit *cis*-Anordnung der Cyclopentadienyl- bzw. Carbonylliganden ergeben, dass nur bei Verbindung *cis*-4 zwei magnetisch inäquivalente Methylgruppen zu erwarten sind. Demnach weist Komplex *cis*-4 bezüglich der Phenyl- und Methylgruppen an den Phosphoratomen eine *trans*-Orientierung auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind die vier beobachtbaren Linien als AB-System zweier unterschiedlicher miteinander koppelnder P-Atome zu interpretieren ($\delta = -29.3$ und -37.4 ppm; $J(\text{PP}) = 271$ Hz).

***Cis*-*trans*-Isomerisierung.** Bei längerer Lagerung der μ -PTph-verbrückten Komplexe 1 in Lösung ist zu beobachten, dass sowohl *trans*-1 als auch *cis*-1 isomerisieren. Experimente ergeben, dass nicht nur thermische Einflüsse, sondern auch ein radikalischer Startmechanismus mit Sauerstoff als Triebkraft für die

Inversion der Stereochemie auszuschliessen sind [10]. Dagegen zeigen Bestrahlungsversuche, dass es sich bei der *cis-trans*-Isomerisierung um einen photochemisch induzierten Prozess handelt. Dies trifft auch für *cis*- und *trans*[CpFe(μ -PPh₂)CO]₂ [4] zu.

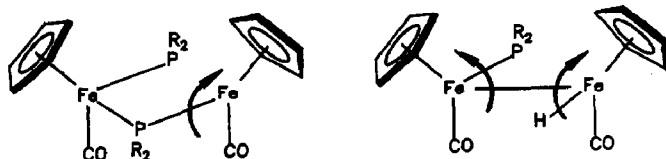
Die Bestrahlung von *cis*- bzw. *trans*-1 mit UV-Licht oder auch Sonnenlicht führt zu einem Gleichgewicht, ein Beweis dafür, dass eine reversible Reaktion vorliegt. Die Isomerenverhältnisse in den Substanzgemischen lassen sich durch Integration geeigneter Signale in den ¹H-NMR-Spektren ermitteln. Das Gleichgewichtsverhältnis *cis*-1 : *trans*-1 ist 1 : 7 im Gegensatz zum 2 : 1-Verhältnis bei der Synthese. Gute Solventien zur Durchführung der *cis-trans*-Isomerisierungsreaktion sind nicht-kordinierende Lösungsmittel wie Benzol, Toluol oder Petrolether. Selbst die empfindliche Felddesorptionsmassenspektroskopie liefert keinerlei Hinweise auf Neben- bzw. Zersetzungsprodukte [4].

Auch die Hydrido-Phosphido-verbrückten Zweikernkomplexe 2 und 3 isomerisieren unter photochemischen Bedingungen. Die Bestrahlung in unpolaren organischen Solventien führt zu Substanzgemischen aus allen drei Komponenten. Überwiegt bei der Synthese der Komplexe 2 und 3 das entsprechende *trans*-Diastereomerenpaar, so liefert die photochemische Prozessführung hauptsächlich die thermodynamisch bevorzugten *cis*-Spezies (*cis*-2 : *trans* A-2 : *trans* B-2 = 2.8 : 1.0 : 1.4, *cis*-3 : *trans* A-3 : *trans* B-3 = 3.2 : 1.1 : 1.0). Auch bei diesen Reaktionen können weder Neben- noch Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

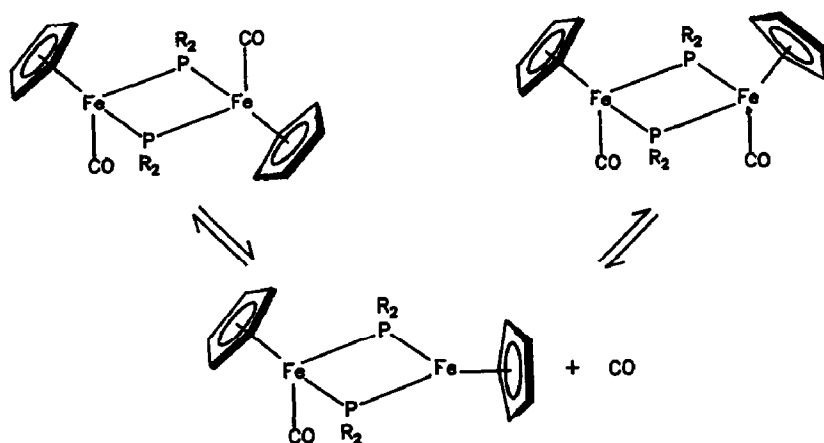
Reaktionsmechanismus. Grundsätzlich stehen zwei unterschiedliche Systeme zur Diskussion, die zweifach Phosphido-verbrückten Verbindungen 1 und die Hydrido-Phosphido-Komplexe 2 und 3, die eine zusätzlichen Metall-Metall-Bindung enthalten.

Ein Kreuzungsexperiment mit Komplex *trans*-1 und *cis*-4 ergibt unter photochemischen Bedingungen keinen gemischt Phosphido-verbrückten Komplex [Cp₂Fe₂(μ -PTph)(μ -PMePh)(CO)₂] im Felddesorptionsmassenspektrum. Ein intermolekularer Mechanismus für die Isomerisierung über eine vollständige Fragmentierung der Moleküle in zwei [Cp(CO)Fe(PR₂)]-Hälften kann deshalb ausgeschlossen werden.

Für die intramolekulare Isomerisierung sind zwei Varianten zu unterscheiden: (1) Brückenfragmentierung: Die Reaktion verläuft bei den Phosphido-verbrückten Komplexen 1 über die Spaltung einer Fe-P-Bindung im zentralen Fe₂P₂-Vierring, eine anschliessende Rotation und eine Inversion am ungesättigten Eisenatom, gefolgt von einer erneuten Cyclisierung zum korrespondierenden Stereoisomer (Schema 2). Für die Hydrido-Phosphido-verbrückten Komplexe 2 und 3 wäre eine Öffnung der Hydrido- und Phosphido-Brücken, eine anschliessende Rotation um die intakte Metall-Metall-Bindung und die Rekombination der Bindungen zu den jeweiligen stereoisomeren Komplexen denkbar (Schema 2). Für viele Umwand-



Schema 2



Schema 3

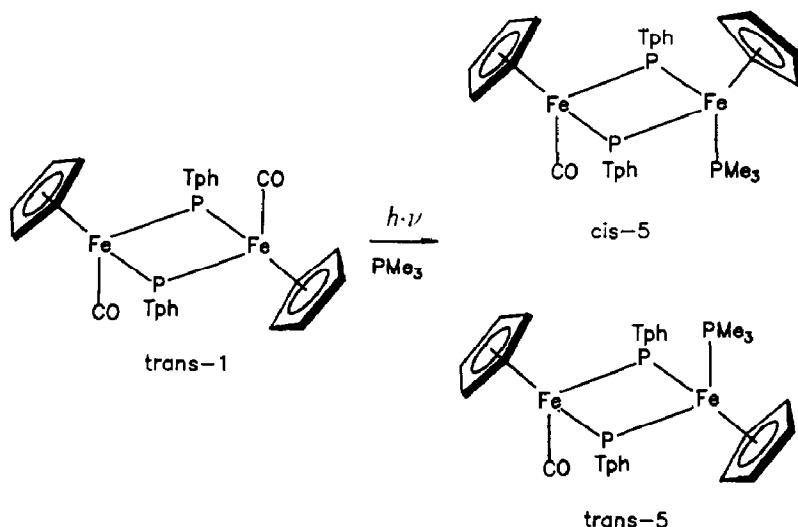
lungsprozesse an Zweikernkomplexen werden ähnliche nichtverbrückte Zwischenstufen postuliert [11]; (2) CO-Dissoziation: Das Grundgerüst der Komplexe bleibt intakt, und die Isomerisierung wird durch die photochemisch induzierte Abspaltung eines CO-Liganden eingeleitet (Schema 3).

Die Auswertung der an Komplex *trans*-1 durchgeführten kinetischen Messung für den photochemisch induzierten Isomerisierungsprozess [4] ergibt, dass es sich hierbei um eine reversible Reaktion erster Ordnung handelt. Die Bestrahlung wurde mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 durchgeführt. Mit Hilfe von optischen Filtern wurde ermittelt, dass bereits eine Bestrahlungswellenlänge von $\lambda = 420$ nm ausreicht, um die Isomerisierung in Gang zu setzen [4].

Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen *cis*-1 und *trans*-1 zeigen einen nahezu identischen Verlauf. In beiden Fällen treten je zwei Wellen auf, die für eine Oxidation der neutralen Komplexe zu radikalischen Monokationen und die anschließende weitere Oxidation zu diamagnetischen Dikationen sprechen (*cis*-1: $E_{(0/+)}^0 = -0.32$ V, $\Delta E_p = 75$ mV, $E_{(+/2+)}^0 = -0.02$ V, $\Delta E_p = 75$ mV, *trans*-1: $E_{(0/+)}^0 = -0.22$ V, $\Delta E_p = 70$ mV, $E_{(+/2+)}^0 = -0.05$ V, $\Delta E_p = 70$ mV, Potentiale gemessen gegen Ag/AgCl; 0.1 M Bu₄NClO₄/CH₃CN; ΔE_p = Spitzenpotentialdifferenz für die reversiblen Elektrodenprozesse $E_p^{ox} - E_p^{red}$) [4]. Der Verlauf der Reduktionswellen und die Peakdifferenz ΔE_p für die Oxidations- und Reduktionspeaks bestätigen, dass beide Verbindungen reversiblen, nacheinander ablaufenden Eielektronenübertragungsprozessen unterliegen [12–15].

Die mit Hilfe der Cyclovoltammetrie nachgewiesenen Phosphido-verbrückten mono- bzw. dikationischen Komplexe lassen sich teilweise in Substanz isolieren [6,16]. Ausgehend von *trans*-1 kann durch Umsetzung mit einer äquimolaren Menge an AgBF₄ in Aceton der entsprechende tiefblaue, monokationische Komplex nahezu quantitativ erhalten werden. Im IR-Spektrum findet man für die kationische Verbindung nur eine neue zu höheren Wellenzahlen verschobene Carbonylbande ($\nu = 1968$ cm⁻¹, Aceton). Die Reduktion des Kations mit NaBH₄ liefert den neutralen Ausgangskomplex unter Beibehalt der *trans*-Konfiguration. Im Hinblick auf die *cis*-*trans*-Isomerisierung der Komplexe ist also eine dem Oxidationsprozess angekoppelte Umwandlung der Stereochemie auszuschliessen.

Zur weiteren Klärung des Isomerisierungsmechanismus wurden Abfangexperimente zum Nachweis eventuell während des photochemisch induzierten Prozesses

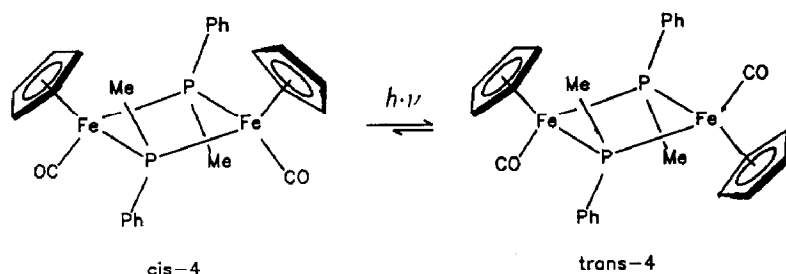


Schema 4

auf tretender Zwischenstufen durchgeführt. Im Fall Komplex *trans-1* ist mit Trimethylphosphin ein neues Reaktionsprodukt zu beobachten, wobei der Isomerisierungsprozess zum Komplex *cis-1* vollständig unterbunden ist. Die Reaktion kann in C_6D_6 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden. Die Bestrahlung führt ausschliesslich zum Carbonylmonosubstitutionsprodukt $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\mu\text{-PTph})_2\text{Fe}(\text{PMe}_3)\text{Cp}]$ (5) (Schema 4).

Auch für Verbindung 5 existieren *cis-trans*-Isomere, wie die spektroskopischen Untersuchungen belegen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) sind zwei Cp-Signale ($\delta = 4.32$ und 4.14 ppm) und die insgesamt 8 möglichen Signale der verschiedenen OMe-Gruppen ($\delta = 3.40, 3.34, 3.33, 3.31, 3.30, 3.29, 3.24, 3.21$ ppm) für *cis-5* und *trans-5* zu sehen. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) können die zwei hochfeldverschobenen Signale ($\delta = 36.8$ ppm, t, $J(\text{PP}) = 52$ Hz; $\delta = 35.8$ ppm, t, $J(\text{PP}) = 57$ Hz) der jeweiligen terminal gebundenen PMe_3 -Gruppe zugeordnet werden, deren Triplettsstrukturen durch Kopplung mit zwei Phosphorbrückenatomen zustandekommen. Die insgesamt 14 Signale zwischen $\delta = -25.74$ ppm und $\delta = -32.86$ ppm entsprechen den Phosphido-P-Atomen. Das Aufspaltungsmuster kann als Spektrum zweier AB-Systeme, die zusätzlich mit je einem weiteren terminal gebundenen Phosphorliganden koppeln, verstanden werden. Die Identifizierung des Reaktionsprodukts 5 gelingt auch mit Hilfe der Felddesorptionsmassenspektroskopie. Die Messung liefert den Beweis, dass während der photochemisch induzierten Reaktion die vollständige Substitution eines Carbonylliganden gegen PMe_3 stattfindet.

Bei analogen Untersuchungen mit Triphenylphosphinzusatz können keine neuen Reaktionsprodukte festgestellt werden. Hier läuft der normale Isomerisierungsmechanismus von Komplex *trans-1* zu *cis-1* ohne Beteiligung des Phosphins ab. Die Unterschiede zwischen Triphenylphosphin und Trimethylphosphin in diesem Experiment lassen sich mit ihrem unterschiedlichen Raumbedarf in Zusammenhang bringen [17]. Bestrahlungsexperimente mit *trans-3* in Gegenwart von PMe_3 bestätigen, dass auch bei dieser Verbindung eine Carbonylgruppe gegen PMe_3 substituiert wird.



Schema 5

Ein Markierungsexperiment mit ^{13}C O ergibt ein ähnliches Bild. Ausgehend von *trans-1* lässt sich unter photochemischen Bedingungen der Einbau von ^{13}C O in den Komplex nachweisen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Signale für die *cis*- und *trans*-Verbindung, wobei das Signal ($\delta = 222.7$ ppm, t, C_6D_6) für die CO-Gruppen durch Anreicherung mit ^{13}C im Vergleich zum Ausgangsspektrum deutlich intensiver ist.

Die mit Komplex *cis-4* durchgeführten Bestrahlungsexperimente lassen im Fall einer Brückenfragmentierung während der photochemisch induzierten Isomerisierung eine Produktpalette von maximal fünf diastereomeren Verbindungen mit *cis*- oder *trans*-Anordnung der Cp bzw. CO-Liganden und Phenyl- bzw. Methylgruppen erwarten. Die ^1H -NMR-spektroskopische Überprüfung des Experiments zeigt aber, dass nur ein neues Isomer gebildet wird. Aufgrund einer Carbonylbande bei 1912 cm^{-1} (Toluol) kann der neu entstandene Komplex in die Kategorie der *trans*-Verbindungen eingeordnet werden. Die neue als *trans-4* bezeichnete Verbindung (Schema 5) überwiegt im Gleichgewicht gegenüber *cis-4* (*cis-4* : *trans-4* = 1 : 4.5).

Im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) findet man für *trans-4* ein Cyclopentadienylsignal bei 3.96 ppm in Form eines Triplets wegen der Kopplung mit zwei Phosphoratomen ($J(\text{HP}) = 1.1$ Hz). Die Methylprotonen von *trans-4* ergeben nur ein Triplett bei 2.00 ppm, das im ^{31}P -entkoppelten Spektrum ein Singulett bildet [4]. Demnach müssen in *trans-4* zwei identische Methylgruppen vorliegen. Diese Bedingung ist aufgrund eines molekulinternen Inversionszentrums im Stereoisomer *trans-4* erfüllt. Sie wäre auch für ein *trans*-Stereoisomer mit *cis*-ständigen Ph-Resten erfüllt. Sterisch günstiger von beiden ist *trans-4* mit einer *trans*-Anordnung der Cp-Liganden und der Phenylgruppen. Da die bei der Isomerisierung von *cis-4* entstehende Verbindung im Gleichgewicht mit 4.5 : 1 gegenüber *cis-4* überwiegt, wird ihr die Struktur *trans-4* zugeordnet. Die nach Erreichen des Gleichgewichts aufgenommenen $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (C_6D_6) bestätigen, dass nur ein neues Isomer entsteht. Das Singulett bei -37.7 ppm spricht für einen Diphosphido-verbrückten Komplex mit zwei identischen Phosphoratomen, wie für *trans-4* zu erwarten.

Zusammengefasst führt die photochemisch induzierte Isomerisierung von *cis-4* zu einer *cis-trans*-Umwandlung der Cp- und CO-Liganden, die Stereochemie bezüglich der Reste Phenyl und Methyl an den P-Atomen bleibt aber erhalten. Dies ist mit einer Brückenfragmentierung während der Isomerisierung nicht vereinbar. Zusammen mit der Bildung von Carbonylmonosubstitutionsprodukten wie $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\mu\text{-PTph})_2\text{Fe}(\text{PMe}_3)\text{Cp}]$ bei PMe_3 -Zusatz und dem ^{13}C O-Einbau in die Verbindung *trans-1* spricht dies vielmehr für eine CO-Dissoziation als einleitenden Schritt der

Isomerisierung. Die Rekombination des CO-Moleküls mit der Zwischenstufe bzw. die Anlagerung von PMe_3 an die Zwischenstufe ergibt die *cis-trans*-isomeren Produkte. Wie die mit *trans-3* durchgeführten Bestrahlungsversuche mit Phosphinzusatz zeigen, besitzt die vorgeschlagene CO-Dissoziation für die Phosphido- und die Hydrido-Phosphido-verbrückten Komplexe gleichermaßen Gültigkeit.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Komplexe 1–4 und die Durchführung der Isomerisierungsexperimente erfolgte in Stickstoffatmosphäre. Für alle Synthesen wurden absolute und mit Stickstoff gesättigte Lösungsmittel verwendet. Diopholan (HPDph) [5], Tarpholan (HPTph) [5], HPMeph [7], $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ [18] und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ [19] wurden nach bekannten Methoden dargestellt. Die IR-Spektren wurden an einem Beckman IR 4240 Spektrophotometer, die ^1H -NMR-Spektren (250 MHz) und die ^{31}P -NMR-Spektren (101.6 MHz) an einem Bruker WM 250 Spektrometer, die Massenspektren an einem Varian MAT 311 A Spektrometer und die Drehwerte an einem Perkin-Elmer 241 Polarimeter vermessen.

Darstellung von *cis-1* und *trans-1*

1 g (6.76 mmol) Tarpholan in 50 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 4.22 ml $^n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 6.76 mmol) zum weissgelblichen Lithiumphospholanid umgesetzt. Diese Suspension wird zu einer Lösung von 2.05 g (6.76 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ in 50 ml Toluol getropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 18 h refluxiert. Treten danach im IR-Spektrum neben den Produktbanden zusätzliche CO-Banden, die von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ stammen, auf, so wird erneut für 2–3 h auf 110°C erhitzt. Das aus *cis-1*, *trans-1*, *cis-3* und *trans-3* bestehende Komplexgemisch wird durch Filtration über Al_2O_3 II–III (3 cm) von unlöslichen Nebenprodukten abgetrennt. Dabei werden die Komplexe mit 200–300 ml Ether eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird jeweils die Hälfte des Rohproduktes an einer mit Kieselgel gefüllten Chromatographiesäule (Länge 30 cm, Durchmesser 3.5 cm) bei -25°C unter Ausschluss von Licht getrennt. Mit Petrolether 40–60/Ether (10:6) wird zuerst das tiefbraune Diastereomergemisch *trans-3*, dann der rötlichbraune Komplex *trans-1* und schliesslich der rotbraune Komplex *cis-1* eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknung im Hochvakuum liegen die Komplexe in fester Form vor. *Cis-1* kristallisiert aus Petrolether 40–60/Ether (10:1) bei -25°C in zu Büscheln geformten Nadeln aus.

Cis-1: Ausbeute 0.11 g (5.3%). Fp. 119°C . Optische Drehung: $[\alpha]_D^{25} +96$ (*c* 0.5, Toluol). IR (Toluol): 1938 cm^{-1} (CO). ^1H -NMR (C_6D_6 , *i*-TMS): δ 4.22 (t, *J* 0.9 Hz, 10H), 3.80–3.70 (m, 4H), 3.13 (s, 6H), 3.04 (s, 6H), 2.56–2.17 (m, 8H). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , *i*-TMS): δ 222.7 (t, *J* 21.5 Hz), 86.3 (t, *J* 2.2 Hz), 85.1 (s), 82.1 (s), 57.1 (s), 55.7 (s), 37.0 (t, *J* 5.1 Hz), 34.1 (t, *J* 3.3 Hz). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1:3, 85%ige H_3PO_4): δ -21.3 (s). Analyse von *cis-1*: Gef.: C, 48.45; H, 5.69; Mol.-Gew., 592 (FD-MS, Toluol). $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$ ber.: C, 48.69; H, 5.79%; Mol.-Gew., 592.02.

Trans-1: Ausbeute 0.21 g (10.5%). Fp. 96°C . Optische Drehung: $[\alpha]_D^{25} +71$ (*c* 1, Toluol). IR (Toluol): 1905 cm^{-1} (CO). ^1H -NMR (C_6D_6 , *i*-TMS): δ 4.24 (t, *J* 1.1 Hz, 10H), 3.83–3.69 (m, 4H), 3.21 (s, 6H), 3.13 (s, 6H), 2.74–2.14 (m, 8H).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , *i*-TMS): δ 223.8 (t, *J* 21.5 Hz), 86.5 (s), 85.6 (s), 82.1 (s), 57.2 (s), 56.2 (s), 36.5 (s), 34.2 (s). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1:3, 85%ige H_3PO_4): δ -23.9, -25.6 (AB, *J*(PP) 230 Hz). Analyse von *trans*-1: Gef.: C, 48.41; H, 5.63; Mol.-Gew., 592 (FD-MS, Toluol). $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$ ber.: C, 48.69; H, 5.79%; Mol.-Gew., 592.02.

Darstellung von *cis*-, *trans*-2 und *cis*-, *trans*-3

Jeweils 4 mmol Tarpholan (0.59 g) bzw. Diopholan (0.64 g) werden zusammen mit 1.42 g (4 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in 60 ml Toluol für 5 h auf 115–120 °C erhitzt. Neben einer wahrnehmbaren Farbänderung der Lösung von rotviolett nach tiefbraun lässt sich die Umsetzung anhand der charakteristischen CO-Banden im IR-Spektrum verfolgen. Nach beendeter Reaktion wird das Solvens abgezogen und über eine mit Kieselgel gefüllte Säule chromatographiert. Mit Petrolether 40–60/Ether (1.8:1) wird zuerst nicht umgesetztes Edukt, dann das Diastereomerenmisch *trans*-2 bzw. *trans*-3 und anschließend die *cis*-Verbindung *cis*-2 bzw. *cis*-3 eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels liegen die Komplexe als braune Pulver vor.

Cis-2: Ausbeute 0.20 g (11%). Fp. 201 °C. Optische Drehung: $[\alpha]_D^{25} + 190$ (*c* 0.5, Toluol). IR (Toluol): 1958 cm^{-1} (CO). ^1H -NMR (C_6D_6 , *i*-TMS): δ 4.50–4.29 (m, 2H), 4.00 (d, *J* 1.2 Hz, 5H), 3.97 (d, *J* 1.0 Hz, 5H), 2.50–2.08 (m, 4H), 1.62 (s, 6H), -19.53 (d, *J* 43.9 Hz, 1H). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1:3, 85%ige H_3PO_4): δ 214.6 (s). Analyse von *cis*-2: Gef.: C, 49.68; H, 5.22; Mol.-Gew., 458 (FD-MS, Toluol). $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}$ ber.: C, 49.82; H, 5.06%; Mol.-Gew., 458.06.

Trans-2 (Diastereomerenverhältnis A : B = 1 : 1.34): Ausbeute 1.37 g (75%). Fp. 163 °C. Optische Drehung: $[\alpha]_D^{25} + 310$ (*c* 0.5, Toluol). IR (Toluol): 1919 cm^{-1} (CO). ^1H -NMR (C_6D_6 , *i*-TMS): δ 4.48–4.31 (m), 4.19 (d, *J* 1.5 Hz, B), 4.18 (d, *J* 1.5 Hz, A), 2.64–2.11 (m), 1.64 (s, A), 1.62 (s, B), -18.70 (d, *J* 42.6 Hz, A), -18.83 (d, *J* 42.2 Hz, B). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1:3, 85%ige H_3PO_4): δ 211.6 (s), A, 211.0 (s), B. Analyse von *trans*-2: Gef.: C, 49.01; H, 4.92; Mol.-Gew., 458 (FD-MS, Toluol). $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}$ ber.: C, 49.82; H, 5.06%; Mol.-Gew., 458.06.

Cis-3: Ausbeute 0.19 g (11%). Fp. 125 °C. Optische Drehung: $[\alpha]_D^{25} + 30$ (*c* 1, Toluol). IR (Toluol): 1953 cm^{-1} (CO). ^1H -NMR (C_6D_6 , *i*-TMS): δ 4.19 (d, *J* 1.1 Hz, 5H), 4.12 (d, *J* 1.3 Hz, 5H), 4.11–3.98 (m, 2H), 3.21 (s, 3H), 3.11 (s, 3H), 2.64–2.19 (m, 4H), -19.61 (d, *J* 43.8 Hz, 1H). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1:3, 85%ige H_3PO_4): δ 193.7 (s). Analyse von *cis*-3: Gef.: C, 48.78; H, 5.34; Mol.-Gew., 446 (FD-MS, Toluol). $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}$ ber.: C, 48.47; H, 5.20%; Mol.-Gew., 446.05.

Trans-3 (Diastereomerenverhältnis A : B = 1.1 : 1): Ausbeute 1.28 g (72%). Fp. 88 °C. Optische Drehung: $[\alpha]_D^{25} + 48$ (*c* 0.5, Toluol). IR (Toluol): 1912 cm^{-1} (CO). ^1H -NMR (C_6D_6 , *i*-TMS): δ 4.40 (d, *J* 1.1 Hz, B), 4.34 (d, *J* 1.1 Hz, A), 4.08–3.95 (m), 3.15 (s, B), 3.13 (s, A), 2.77–2.22 (m), -18.76 (d, *J* 42.2 Hz, A), -18.81 (d, *J* 42.1 Hz, B). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1:3, 85%ige H_3PO_4): δ 191.0 (s), A, 190.9 (s), B. Analyse von *trans*-3: Gef.: C, 48.54; H, 5.45; Mol.-Gew., 446 (FD-MS, Toluol). $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}$ ber.: C, 48.47; H, 5.20%; Mol.-Gew., 446.05.

Darstellung von *cis*-4

Aus 2 g (16.12 mmol) Methylphenylphosphin [7] in 80 ml Toluol and 10.07 ml $n\text{BuLi}$ (1.6 *M* in Hexan, 16.12 mmol) wird bei Raumtemperatur das lithiierte Phosphid dargestellt. Zu dieser Suspension tropft man 4.9 g (16.12 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ in 50 ml Toluol. Die rotbraune Reaktionsmischung wird 1 h bei

Raumtemperatur gerührt und anschliessend 24 h zum Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion werden die Produkte durch Filtration über Al_2O_3 II–III von unlöslichen Nebenprodukten abgetrennt. Die chromatographische Trennung der Komplexe erfolgt an einer mit Kieselgel gefüllten Säule (Länge 35 cm, Durchmesser 4 cm) bei -25°C . Insgesamt treten bei der Synthese fünf diastereomere Diphosphido-verbrückte und drei diastereomere Hydrido-Phosphido-verbrückte Komplexe auf. Mit Toluol als Laufmittel lassen sich drei Zonen deutlich unterscheiden. Die mittlere hellrote Zone enthält Komplex *cis*-4. In den beiden anderen Zonen liegen Diastereomeregemische vor. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Rühren mit Pentan gelangt man zu festem *cis*-4.

Cis-4: Ausbeute 0.15 g (3.5%). Fp. 123°C . IR (Toluol): 1950 cm^{-1} (CO). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , *i*-TMS): δ 7.76–7.03 (m, 10H), 3.91 (t, J 0.9 Hz, 10H), 1.96 (dd, J 2.2, 8.8 Hz, 3H), 1.91 (dd, J 1.6, 8.3 Hz, 3H). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1:3, 85%ige H_3PO_4): δ -29.3 , -37.4 (Ab, $J(\text{PP})$ 271 Hz). Analyse von *cis*-4: Gef.: C, 56.93; H, 4.73; Mol.-Gew., 544 (FD-MS, Toluol). $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{P}_2$ ber.: C, 57.39; H, 4.82%; Mol.-Gew., 544.14.

Isomerisierungsexperimente

Die photochemisch induzierten Isomerisierungsreaktionen der stereoisomeren Eisenkomplexe erfolgten in Toluol, Benzol oder Hexan. Die Proben wurden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 (Fa. Heraeus) bestrahlt. Die resultierenden *cis*–*trans*-Isomerenverhältnisse wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Für die kinetische Messung wurden 13 mg *trans*-1 in 0.5 ml C_6D_6 gelöst und in einem $^1\text{H-NMR}$ -Probenröhrchen in definierten Zeitabständen im Abstand von 30 cm von der Quecksilberlampe bestrahlt.

Dank

Wir danken der Deutsche Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Brunner und H. Peter, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) 401.
- 2 R.G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3120.
- 3 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) 145.
- 4 H. Peter, Dissertation, Universität Regensburg, 1990.
- 5 H. Brunner und R. Sievi, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 71.
- 6 J.D. Sinclair, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, WI, (1972).
- 7 N.K. Roberts und S.B. Wild, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6254.
- 8 R.E. Dessy, A.L. Rheingold und G.D. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 746.
- 9 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 3 (1963) 711.
- 10 M. Ahmad, R. Bruce und G. Knox, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 289.
- 11 F.A. Cotton, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 29.
- 12 T. Gennett, W.E. Geiger, B.C. Willett und F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 222 (1987) 151.
- 13 R.E. Dessy, R. Kornmann, C. Smith und R. Haytor, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2001.
- 14 B.C. Willett, Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, 1983.
- 15 J. Heinze, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 823; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 831.
- 16 J.A. de Beer, R.J. Haines, R. Greatrex und J.A. van Wyk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2341.
- 17 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 18 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 38.
- 19 R.B. King und F.G.A. Stone, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 110.