

Journal of Organometallic Chemistry, 408 (1991) 203–218
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21508

Trimerisierung von Propiolsäuremethylester an Dicarboxylbis(phosphordonor)eisen-Komplexen

Ulrich Grössmann, Hans-Ulrich Hund, H. William Bosch, Helmut Schmalle
 und Heinz Berke *

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)
 (Eingegangen den 15. Oktober 1990)

Abstract

The dinitrogen complex $(\text{CO})_2\text{L}_2\text{FeN}\equiv\text{NFeL}_2(\text{CO})_2$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ (**1a**), $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (**1b**), PEt_3 (**1c**)) reacts with methyl propiolate under elimination of N_2 to yield the corresponding acetylene substitution products $[(\text{CO})_2\text{L}_2\text{Fe}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCOOMe})]$ (**2**) and the prototropic vinylidene complexes $[(\text{CO})_2\text{L}_2\text{Fe}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{COOMe}]$ (**3**). In a subsequent reaction **2,3** inserts two equivalents of methyl propiolate and results in the formation of carbonyl-2,4,6-tris(methoxycarbonyl)hexa-1,3,5-triene-1,5-diyl-bis(phosphorus-donor)iron compounds (**4,5a**) and a carbonyl-1,3,6-tris(methoxycarbonyl)fulvenebis(triisopropylphosphite)iron complex (**6**). The complexes **5a,6** were determined by X-ray diffraction analyses.

Zusammenfassung

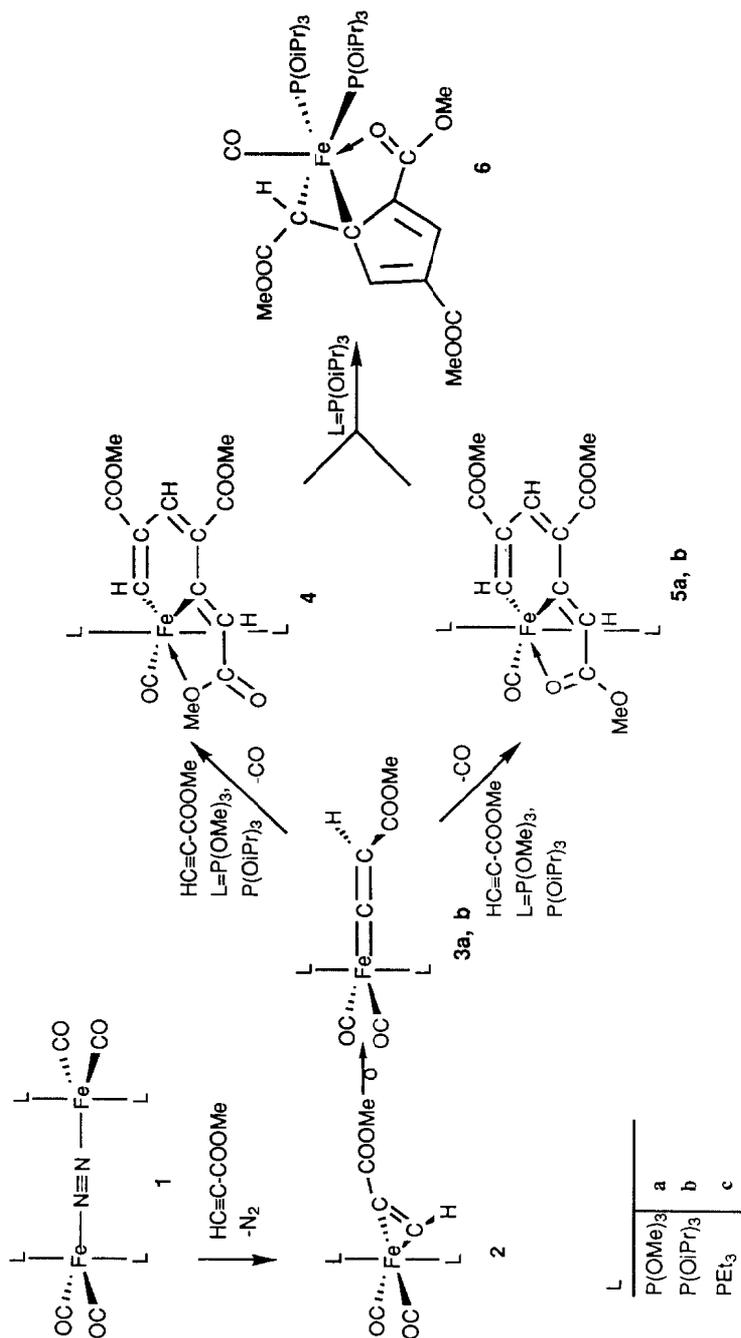
Die μ -Distickstoffeisen-Verbindung $(\text{CO})_2\text{L}_2\text{FeN}\equiv\text{NFeL}_2(\text{CO})_2$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ (**1a**), $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (**1b**), PEt_3 (**1c**)) reagiert mit Propiolsäuremethylester unter Eliminierung von N_2 zu den entsprechenden Acetylenkomplexen $[(\text{CO})_2\text{L}_2\text{Fe}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCOOMe})]$ (**2**) und den prototropen Vinylidenverbindungen $[(\text{CO})_2\text{L}_2\text{Fe}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{COOMe}]$ (**3**). In einer Folgereaktion inserieren in **2,3** zwei Äquivalente Propiolsäuremethylester unter Bildung von Carbonyl-2,4,6-tris(methoxycarbonyl)hexa-1,3,5-trien-1,5-diyl-bis(phosphordonor)eisen-Verbindungen (**4,5a**) und eines Carbonyl-1,3,6-tris(methoxycarbonyl)fulvenbis(triisopropylphosphit)eisen-Komplexes (**6**). Die Verbindungen **5a** und **6** wurden durch eine Röntgenstrukturuntersuchung charakterisiert.

Einleitung

Mit früheren Arbeiten konnten wir die generelle Disposition zur Koordination von Acetyleneinheiten an $(\text{OC})_2\text{L}_2\text{Fe}$ -Fragmenten dokumentieren [1,2]. Bei Umsetzungen mit aktivierten Acetyleneinheiten, wie Propiolsäuremethylester wurde eine weitergehende Reaktivität unter C–C-Verknüpfungen dieser Einheiten erwartet.

Resultate und Diskussion

Setzt man die μ -Distickstoffeisen-Verbindung **1** in Ether oder Aceton mit Propiolsäuremethylester um, so entstehen nach Schema 1 zunächst die entsprechenden Acetylenkomplexe **2**.



Scheme 1.

Vermutlich in einem Folgeschritt bilden sich dann die prototropen Dicarboxyl-bis(phosphordonor)vinylideneisen-Verbindungen **3a,b**. Der Dicarboxylbis(triethylphosphan)propionsäuremethylester-eisen-Komplex **2c** unterliegt keiner Acetylen/Vinylidenumlagerung. Die spektroskopischen Untersuchungen von **2** sind mit dem trigonal-bipyramidalen Aufbau der Komplexe mit zwei *cis*-ständigen CO-Gruppen und dem Acetylenliganden in der equatorialen Ebene, sowie den Phosphordonor-Gruppierungen in den axialen Positionen im Einklang. Für $L = P(OMe)_3$ und $L = P(O^iPr)_3$ wurde ein Gemisch aus den η^2 -Acetylenkomplexen **2a** bzw. **2b** und den tautomeren Vinyliidenverbindungen **3a** bzw. **3b** isoliert. Die Trennung dieser Produkte gelang weder durch Säulenchromatographie noch durch Kristallisation. **2a/3a** bzw. **2b/3b** liegen in einem ungefähren Mengenverhältnis von 4 : 3 zugunsten des Acetylenkomplexes vor.

Die IR-spektroskopischen Befunde von **2a** und **3a** in Lösung im Bereich von 2200–1500 cm^{-1} sprechen im Gegensatz zu **2b/3b** und **2c** für die Existenz von je zwei Isomeren, vermutlich Paaren von Pseudorotameren. Im 1H -NMR-Spektrum der Gemische von **2a/3a** bzw. **2b/3b** findet man zwei charakteristische Triplett-signale. Dasjenige bei tieferem Feld mit der kleineren Phosphorkopplung wird den β -ständigen Vinyliidenprotonen von **3a,b** zugeordnet. Entsprechend besitzen die acetylenischen Protonensignale von **2a,b** oder auch **2c** eine Hochfeldlage mit weitaus größeren Phosphorkopplungen (vgl. Tab. 1).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man für alle Verbindungen **2** eine Triplettresonanz für die Carbonylliganden; für das Carboxylkohlenstoffatom, für den terminalen und den estergebundenen Acetylenkohlenstoffkern ergeben sich jeweils weitere Triplettresonanzen mit kleineren Phosphorkopplungen (< 15 Hz) (vgl. Tab. 1). Für die Vinyliidenverbindungen **3a** und **3b** beobachtet man jeweils ein zu sehr tiefem Feld verschobenes Triplett-signal (319.1 bzw. 318.9 ppm) mit grossen P, C-Kopplungskonstanten, die den carbenoiden C-Atomen zugeordnet werden [3]. Die signifikante Verschiebung der Triplettresonanz der Carbonylgruppen von **3a** und **3b** zu tieferem Feld im Vergleich zu **2a** und **2b** ist ein Hinweis auf die elektronenärmere Situation.

Die Verbindung **2c** weist im Vergleich zu **2a** bzw. **2b** einige Besonderheiten auf. Von **2c** ausgehend kann offensichtlich keine Umlagerung zu einem Vinyliidenkomplex stattfinden. Ausserdem sind die zu erwartenden $\nu(C\equiv O)$ -Absorptionen im IR-Spektrum zu ungewöhnlich niedrigen Wellenzahlen verschoben, was auf die starke σ -Donorwirkung der PEt_3 -Liganden zurückzuführen ist. Im 1H -NMR-Spektrum von **2c** erscheint die H-Acetylen-Resonanz bei ungewöhnlich tiefem Feld. Dieser markante Unterschied zwischen den Verbindungen **2a,b** und **2c** liesse sich mit der Annahme erklären, dass in **2c** eine sehr ausgeprägte π -Rückbindung mit starker Abwinkelung der Acetylen-substituenten vorliegt. Der acetylenische Wasserstoffsubstituent ist deshalb stärker als die Protonen in **2a,b** aus dem Zentrum des abschirmenden magnetischen Anisotropiekegels herausgedreht.

Durch die Umsetzung von **1** mit Propionsäuremethylester gelangt man auch zu Systemen mit jeweils trimerisierten Acetyleneinheiten. Unter Aufnahme von zwei Äquivalenten Propionsäuremethylester erhält man die grünschwarzen bzw. tiefroten Carbonyl-2,4,6-tris(methoxycarbonyl)hexa-1,3,5-trien-1,5-diyl-bis(phosphordonor)eisen-Verbindungen **4** und **5a,b**, deren Aufbau vor allem aus Röntgenstrukturbestimmungen abgeleitet wurde. Es lässt sich vermuten, dass aus den Vinyliidenkomplexen **3** durch sukzessive Kopf-Schwanz-Insertion von Propionsäure-

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Komplexe **2a–2c** und **3a,3b**

Komplex	IR $\nu(\text{C}\equiv\text{O}), (\text{C}=\text{O}),$ $(\text{C}=\text{C}) (\text{cm}^{-1})$ (Intensität) Lsg. Pentan	NMR				
		^1H ($\text{CDCl}_3, 25^\circ\text{C}$) δ (ppm) rel. TMS Gruppierung	$J(\text{P-H}, \text{H-H})$ (Hz) (Multiplizität)	^{13}C ($\text{CDCl}_3, 0^\circ\text{C}$) δ (ppm) rel. TMS Gruppierung	$J(\text{P-C})$ (Hz) (Multiplizität)	^{31}P ($\text{CDCl}_3, 25^\circ\text{C}$) δ (ppm) rel. H_3PO_4
2a	2007st	5.34 $\equiv\text{CH}$	12.5 (t)	210.24 CO	29.2 (t)	169.0
	2002st	3.57 POCH_3	5.6 (t)	168.91 COCH_3	8.5 (t)	
	1948sst	3.56 COCH_3		116.46 $\text{HC}\equiv\text{C}$	7.9 (t)	
	1940sst			88.23 $\text{HC}\equiv\text{C}$	15.0 (t)	
				53.19 POCH_3 50.89 COCH_3		
2b	2006st	5.24 $\equiv\text{CH}$	12.4 (t)	210.68 CO	30.8 (t)	160.7
	1997st	4.79 POCH	(m)	168.58 COCH_3	8.3 (t)	
	1947sst	3.57 COCH_3		115.90 $\text{HC}\equiv\text{C}$	7.7 (t)	
	1935sst	1.27 $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$	6.2 (d)	89.14 $\text{HC}\equiv\text{C}$ 69.99 POCH 50.44 COCH_3 23.57 $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$	12.5 (t)	

2c ^a	1962st	7.16 ≡CH	3.7 (t)	221.38 CO	26.3 (t) 6.9 (d)	54.8
	1893st	3.67 COCH ₃		169.61 COCH ₃		
		1.43 CH ₂ CH ₃	(m)	121.31 HC≡C	13.6 (t)	
		1.09 CH ₂ CH ₃	7.3 (q)	94.89 HC≡C	8.9 (t)	
				51.71 COCH ₃		
				16.05 CH ₂ CH ₃		11.8 (t)
				7.02 CH ₂ CH ₃		
3a	1926s	6.93 =CH	4.3 (t)	319.14 Fe=C=C	63.3 (t)	175.0
	1997m	3.70 POCH ₃	6.3 (t)	217.77 CO	37.8 (t)	
	1703m	3.74 COCH ₃		166.29 COCH ₃	4.7 (t)	
	1578m			107.44 Fe=C=C	16.0 (t)	
				52.37 COCH ₃		
				52.18 POCH ₃		
3b	1920s	7.14 =CH	4.3 (t)	318.89 Fe=C=C	58.7 (t)	166.7
	1909s	4.57 POCH	(m)	218.57 CO	38.8 (t)	
	1701m	3.75 COCH ₃		165.42 COCH ₃	4.7 (t)	
	1566m	1.19 POCH(CH ₃) ₂	6.2 (d)	112.94 Fe=C=C	16.9 (t)	
				68.87 POCH		
				51.47 COCH ₃		
				23.57 POCH(CH ₃) ₂		

^a ¹H-NMR, Aceton-d₆; ¹³C-NMR, -50 °C.

Tabelle 2
Spektroskopische Daten der Komplexe 4–6

Komplex	IR	NMR			$J(\text{P-H, H-H})$ (Hz) (Multiplizität)	^{13}C (CDCl ₃ , 25 °C) δ (ppm) rel. TMS Gruppierung	$J(\text{P-C})$ (Hz) (Multiplizität)	^{31}P (CDCl ₃ , 25 °C) δ (ppm) rel. H ₃ PO ₄
		$\nu(\text{C=O}), (\text{C-O})$ (cm ⁻¹) (Intensität) (Lösungsmittel)	^1H (CDCl ₃ , 25 °C) δ (ppm) rel. TMS Gruppierung	^1H -H, H-H) (Hz) (Multiplizität)				
4^a	1954sst	10.82 CH			235.5 CO	41.0 (t)	147.4	
	1708sst	7.95 CH			210.8; 208.9 C(5,1)	30.0; 36.0 (t)		
	1688st (CH ₂ Cl ₂)	6.59 CH	7.3 (t)		169.69 COCH ₃ C(7)	4.0 (t)		
		3.76 COCH ₃			168.61; 161.52 COCH ₃			
		3.68 COCH ₃			142.81; 113.65 C(2,4)			
		3.61 COCH ₃			134.75; 122.39 C(6,3)	4.0; 8.0 (t)		
		3.46 POCH ₃	4.8 (t)		56.77; 51.50; 51.33 COCH ₃			
					53.07; POCH ₃	3.0 (t)		
		1957sst	11.07 CH	2.1 (d)		244.96 CO		37.2 (t)
		1685st	8.10 CH	2.1 (d)		226.71; 213.10 C(5,1)		33.8; 30.5 (t)
5a	1584w (CH ₂ Cl ₂)	6.79 CH	6.2 (t)		179.99 COCH ₃			
		3.78 COCH ₃			169.11; 162.71 COCH ₃			
		3.72 COCH ₃			147.60; 117.36 C(6,2)			
		3.66 COCH ₃			135.63; 121.33 C(4,3)	3.0; 6.0 (t)		

5b	1938sst	11.16 CH	2.1 (d)	250.56 CO	37.7 (t)	145.3
	1680sst	8.07 CH	2.1 (d)	233.34; 213.94 C(5,1)	32.5; 32.0 (t)	
	1582w (Ether)	6.83 CH	5.8 (t)	179.33 COCH ₃ (C7)	2.1 (t)	
		4.44 POCH	(m)	169.30 COCH ₃		
		3.73 COCH ₃		162.72 COCH ₃		
		3.68 COCH ₃		147.70; 134.24 C(6,4)	2.9; 2.4 (t)	
		3.60 COCH ₃		121.01 C(3)		
		1.15 POCH(CH ₃) ₂	6.1 (d)	115.90 C(2)	5.5 (t)	
		1.10 POCH(CH ₃) ₂	6.1 (d)	77.39 POCH	3.2 (t)	
				52.24; 51.04 COCH ₃		
				24.28; 24.13 POCH(CH ₃) ₂	2.2 (t)	
6	1942st	8.17 CH		215.39 CO	42.1 (t)	169.7
	1692st	7.07 CH		178.36; 172.78 COCH ₃		158.6
	1578m	4.83 POCH	(m)	165.78 COCH ₃		
		3.95 POCH	(m)	140.70; 129.13 C(Ring)		
	1513m (Ether)	3.79 COCH ₃		121.39; 116.22 C(Ring)		
		3.76 COCH ₃		82.27 C(Ring)		
		3.74 COCH ₃		68.91; 68.45 POCH(CH ₃) ₂	7.3; 4.9 (d)	
		3.12 CH	3.7 (t)	53.39; 50.77 COCH ₃		
		1.28 POCH(CH ₃) ₂	6.1 (d)	50.42 COCH ₃		
		1.13 POCH(CH ₃) ₂	10.4; 6.1 (d)	40.88 =C(H)COCH ₃	23.2; 4.9 (d)	
				24.66; 24.62 POCH(CH ₃) ₂		
				24.41; 24.33		
				24.27; 24.17		
				24.16		

σ ¹³C-NMR, -20 °C.

methylester und Eliminierung eines CO-Liganden die isomeren Komplexe **4** und **5a,b** gebildet werden. Die Darstellung von **4** wurde bereits früher publiziert [2]. Eine zu **4** analoge Triisopropylphosphit-substituierte Verbindung konnte im Reaktionsgemisch nicht gefunden werden. Weil ihre Bildungswahrscheinlichkeit nicht wesentlich geringer als die von **4** sein sollte, wäre es plausibel anzunehmen, dass sie sich spontan in den Fulvenkomplex **6** umlagert.

Ein zu **4** analoger Komplex mit einem Carbonylbis(triphenylphosphan)ruthenium-Fragment wurde durch Umsetzung von Dihydridocarbonyltris(triphenylphosphan)ruthenium mit Propiolsäuremethylester erhalten [4].

Die nach Schema 1 gebildeten Verbindungen **4** und **5a** unterscheiden sich nur in der Art der Sauerstoffkoordination einer Estergruppe. Ihre spektroskopischen Daten sind daher sehr ähnlich. Die Strukturen von **4** und **5a,b** sind mit den IR-Spektren insofern in Einklang, als man im Bereich von 2200–1500 cm⁻¹ jeweils eine $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bande und mehrere $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen zuordnen kann (vgl. Tab. 2).

Die ¹H-NMR-Daten von **4** und **5a,b** sprechen eindeutig für jeweils drei chemisch verschiedene Methylesterfunktionen. Ein Triplettssignal um 7 ppm wird dem Proton am metallgebundenen Kohlenstoffatom C(1) zugeordnet. Durch die Nachbarschaft zu zwei Esterfunktionen sind die Wasserstoffatome an den internen C(3), C(6)-Kernen des Ferracyclus acider und treten stark entschirmt auf.

Die ¹³C-NMR-Spektren von **5a,b** zeigen für die nicht-Phosphorligandresonanzen grosse Ähnlichkeit. Die metallgebundenen Carbonylgruppen erscheinen als Triplett bei ca. 240 ppm mit grosser P,C-Kopplungskonstante um 40 Hz. Die beiden metallgebundenen Kohlenstoffatome C(1) und C(5) des organischen Ringsystems findet man ebenfalls als Triplettssignale mit vergleichbaren Kopplungen bei tiefem Feld. Die Kerne C(2) und C(6) sind durch Phosphorkopplung aufgespalten, doch ist sie als long-range-Kopplung relativ klein.

Der Chelateffekt des Esterliganden in **4** ist offensichtlich sehr stark. Bei einem Carbonylierungsversuch unter CO-Druck (50 bar, Raumtemperatur, 12 h) konnte keine Reaktion festgestellt werden.

Die Verbindung **6** entsteht aus dem zu **4** analogen Triisopropylphosphitsubstituierten Komplex oder aus **5b** durch einen reduktiven Eliminierungsschritt unter Aufbau des Fulvenbausteines (vgl. Schema 1) Die Konstitution von **6** konnte anhand der spektroskopischen Befunde nicht zweifelsfrei bestimmt werden.

Auch zeigte das IR-Spektrum nur eine $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingung, was als Hinweis für eine metallgebundene Carbonylgruppe anzusehen war. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **6** war im Unterschied zu demjenigen von **5b** durch zwei Dublett-Signale charakterisiert was für die *cis*-Anordnung der Phosphitliganden spricht. Ferner ergaben sich im ¹H-NMR-, wie auch im ¹³C-NMR-Spektrum signifikante Unterschiede zu **5b** und zu weiteren Fulvenkomplexen [5], so dass eine Zuordnung dieser Daten erst nach einer Röntgenstrukturermittlung von **6** möglich wurde (vgl. Tab. 2).

Obwohl eine katalytische Darstellung von Fulvenen durch Trimerisierung von Acetyleneinheiten mit molekularen Pd-Verbindungen belegt ist [6], konnte ein vergleichbarer photoinduzierter Ablauf über die Komplexe **2b–5b** und **6** nicht bewerkstelligt werden, da der Fulvenligand in **6** durch CO auch unter drastischen Bedingungen nicht substituierbar ist.

Tabelle 3

Kristalldaten und Messbedingungen der Strukturbestimmung von **5a** und **6**

	5a	6
Formel	C ₁₉ H ₃₀ O ₁₃ P ₂ Fe	C ₃₁ H ₅₄ O ₁₃ P ₂ Fe
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
<i>a</i> (Å)	10.555(6)	9.789(5)
<i>b</i> (Å)	10.819(3)	24.725(8)
<i>c</i> (Å)	11.821(2)	16.505(5)
<i>V</i> (Å ³)	1308.63	3987(3)
α (°)	90.03(2)	
β (°)	92.10(2)	93.64(3)
γ (°)	104.04(3)	
<i>Z</i>	2	4
ρ (calc) (g cm ⁻³)	1.48	1.254
<i>F</i> (000)	608	1600
Temperatur (°C)	25	-60
Kristallabmessung (mm)	0.24 × 0.34 × 0.62	1.0 × 0.6 × 0.3
Farbe	schwarz	rot
Absorp.-Koeff. (cm ⁻¹)	7.53	5.09
Scan-Geschw. (min ⁻¹)	2.06 bis 8.04	2.0 < $\dot{\omega}$ < 15.0
2-Scan-Bereich (°)	2 < 2 θ < 60	4.0 < 2 θ < 55.0
Scan-Technik	ω -2 θ -Scan	Wyckoff
Unabhängige Reflexe	7630	9226
Reflexe mit <i>I</i> < 3 σ	4817	7017
LS-Parameter	322	536
<i>R</i> _w	4.60	7.76
<i>R</i>	4.98	8.48
Lösung	SHELXS 86 Direkte Methoden	SHELXTL plus, Direkte Methoden
Diffraktometer	CAD-4 Nonius	Siemens R3m/V
Strahlung	Mo-K α (λ = 0.71073 Å)	
Monochromator	Graphit	

Strukturbestimmung der Verbindungen 5a und 6 [7]*

Der Aufbau der isomeren Verbindungen konnte mit den spektroskopischen Daten nicht zweifelsfrei abgeleitet werden. Deshalb wurde von beiden Komplexen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Geeignete Kristalle von **5a** und **6** wurden durch langsames Diffundieren von Pentan in eine gesättigte CH₂Cl₂-Lösung erhalten. Die Kristalldaten und die Messbedingungen sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tabelle 4 and 5 enthalten die Lageparameter und die equivalenten isotropen Strukturparametern.

Die Koordinationsgeometrie um das Eisenzentrum in **5a** ist annähernd oktaedrisch mit den Phosphitliganden in *trans*-Stellung und dem fast völlig planaren, trimeren Propiolsäuremethylester-Substituenten in "equatorialer" Position (vgl. Fig. 1). Für die spezielle Verknüpfung der terminalen Acetyleneinheiten von einer Vinylidengruppe und zwei Kopf-Schwanz-gekoppelten Acetyleneinheiten gibt es

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 4

Lageparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$) der Verbindung **5a**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Fe	2451.7(5)	6648.6(5)	2844.5(4)	38.10(8)
C(1)	4303(3)	7283(3)	2844(2)	42.6(8)
C(2)	5066(2)	7780(3)	1968(2)	38.7(8)
C(3)	4566(3)	7969(3)	857(2)	38.2(8)
C(4)	3288(2)	7652(2)	483(2)	35.1(7)
C(5)	2225(2)	7035(2)	1211(2)	34.9(7)
C(6)	953(3)	6657(3)	833(2)	41.3(8)
C(7)	72(3)	6102(3)	1678(3)	43.9(9)
O(1)	440(2)	5982(2)	2674(1)	44.4(6)
C(8)	6510(3)	8136(3)	2184(3)	45.1(9)
O(2)	7065(2)	7984(2)	3070(2)	66.5(8)
O(3)	7175(2)	8640(2)	1283(2)	57.6(7)
C(9)	8588(3)	9042(4)	1402(4)	73(1)
C(10)	2993(3)	7993(3)	-696(2)	40.5(8)
O(4)	1964(2)	8138(2)	-1063(2)	71.6(9)
O(5)	4028(2)	8155(2)	-1357(2)	59.2(8)
C(11)	3848(4)	8585(4)	-2492(3)	62(1)
O(6)	-1190(2)	5710(2)	1352(2)	56.6(7)
C(12)	-2087(3)	5143(4)	2202(4)	69(1)
O(7)	2502(3)	6010(3)	5240(2)	102(1)
C(13)	2474(3)	6246(4)	4297(3)	59(1)
P(1)	2370.3(9)	8583.4(9)	3275.5(8)	41.4(2)
O(8)	973(2)	8883(2)	3473(2)	57.2(7)
O(9)	3216(2)	9056(2)	4401(2)	60.5(7)
O(10)	2948(2)	9734(2)	2463(2)	52.9(6)
C(14)	134(4)	8183(4)	4305(3)	76(1)
C(15)	3330(4)	315(4)	4864(3)	87(1)
C(16)	2250(4)	154(4)	1542(3)	70(1)
P(2)	2744(1)	4805(1)	2303(1)	56.4(3)
O(11)	3515(2)	4826(2)	1177(2)	78.1(9)
O(12)	1471(2)	3687(2)	2001(2)	77.8(9)
O(13)	3425(4)	4053(4)	3170(3)	138(1)
C(17)	3591(5)	3773(4)	531(4)	90(2)
C(18)	647(4)	3111(4)	2870(4)	89(2)
C(19)	4485(6)	4174(8)	3574(6)	186(4)

^a U_{eq} definiert durch $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

aus der Eisenreihe nur zwei weitere Beispiele [4,8], die durch eine Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Strukturparameter vergleichen sich gut mit denjenigen anderer Polyendiyseisen-Komplexe [9] (vgl. Tab. 6). Die metallgebundene Esterfunktion ist aufgrund des langen Fe–O(1)-Abstandes relativ schwach koordiniert. Für die Inertheit dieser Bindung kann somit nur der Chelateffekt als Ursache angesehen werden.

Die C–C-Bindungsabstände im Hexatriengerüst von **5a** alternieren stark. Dies weist darauf hin, dass das konjugierte π -System nur in geringer Rückbindungswechselwirkung zum Eisenzentrum steht.

Die engere Koordination um das Eisenzentrum in **6** entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit beiden Phosphitsubstituenten und der exocyclischen Olefinbindung in equatorialen Positionen (vgl. Fig. 2 und Tab. 7).

Tabelle 5

Lageparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$) der Verbindung 6

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Fe(1)	2686(1)	1724(1)	2686(1)	47(1)
P(1)	2160(1)	866(1)	2585(1)	53(1)
O(1)	3014(5)	515(2)	3249(3)	81(1)
C(1)	3173(8)	-66(2)	3222(5)	90(2)
C(2)	4605(9)	-182(3)	2991(6)	144(2)
C(3)	2860(9)	-294(3)	4005(5)	128(2)
O(2)	2537(4)	582(2)	1765(2)	69(1)
C(4)	1612(7)	327(3)	1153(4)	79(2)
C(5)	2461(9)	-77(3)	723(5)	123(2)
C(6)	1020(9)	755(3)	589(5)	124(2)
O(3)	638(4)	661(2)	2608(3)	76(1)
C(7)	-515(6)	882(3)	2987(4)	78(2)
C(8)	-803(9)	526(3)	3685(5)	131(2)
C(9)	-1680(7)	903(3)	2370(5)	118(2)
P(2)	1983(1)	1918(1)	3904(1)	54(1)
O(4)	515(4)	2193(2)	3830(2)	70(1)
C(10)	-253(7)	2401(3)	4498(4)	88(2)
C(11)	-959(7)	2904(3)	4191(5)	106(2)
C(12)	-1262(8)	1975(4)	4744(5)	127(2)
O(5)	1813(5)	1416(2)	4496(2)	76(1)
C(13)	2291(10)	1351(3)	5324(4)	115(2)
C(14)	1451(12)	911(4)	5675(5)	171(1)
C(15)	3751(11)	1230(4)	5413(6)	167(2)
O(6)	2881(4)	2295(1)	4515(2)	63(1)
C(16)	3686(6)	2746(2)	4254(3)	68(1)
C(17)	3013(8)	3266(3)	4492(5)	105(2)
C(18)	5099(7)	2692(3)	4609(5)	109(2)
C(19)	4279(6)	1562(2)	3138(3)	61(1)
O(7)	5331(4)	1453(2)	3452(3)	85(1)
O(8)	795(3)	1938(1)	2135(2)	55(1)
C(20)	865(5)	2436(2)	2037(3)	57(1)
O(9)	-246(4)	2741(2)	1928(2)	70(1)
C(21)	-1548(6)	2474(3)	1954(4)	84(2)
C(22)	2157(5)	2699(2)	2056(3)	57(1)
C(23)	2552(6)	3220(2)	2273(4)	68(1)
C(24)	3996(6)	3241(2)	2337(3)	65(1)
C(25)	4786(7)	3714(2)	2646(4)	75(2)
O(10)	4315(5)	4133(2)	2822(4)	113(2)
O(11)	6136(5)	3613(2)	2717(3)	90(1)
C(26)	6977(8)	4040(3)	3048(5)	109(2)
C(27)	4511(6)	2733(2)	2142(3)	61(1)
C(28)	3397(5)	2379(2)	1948(3)	54(1)
C(29)	3364(5)	1842(2)	1567(3)	56(1)
C(30)	4648(6)	1602(2)	1346(3)	62(1)
O(12)	5793(4)	1711(2)	1608(3)	85(1)
O(13)	4415(4)	1212(2)	776(3)	76(1)
C(31)	5561(7)	887(3)	584(5)	103(2)

^a U_{eq} definiert durch 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

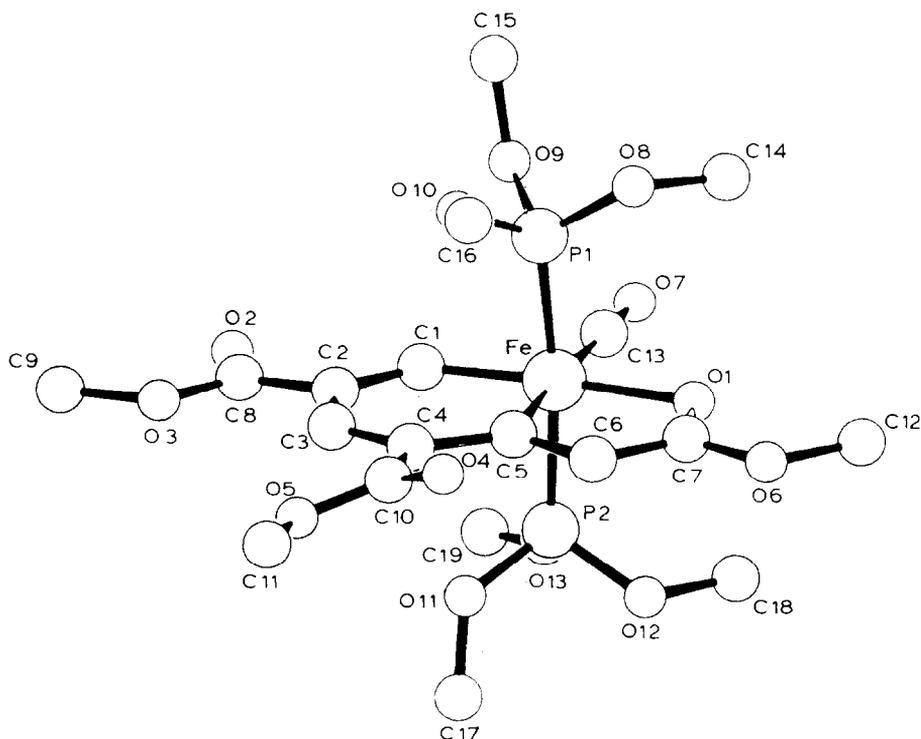


Fig. 1. Strukturmodell der Verbindung 5a.

Zu den Abweichungen von einer idealen trigonalen Bipyramide trägt in erster Linie der hohe räumliche Anspruch des Fulvenliganden bei. Eine starke push-pull-Wechselwirkung zwischen dem olefinischen System und den zwei Phosphitliganden stärkt die Bindung des π -Liganden zum Eisenzentrum und bewirkt ausserdem eine starke Aufweitung des C–C-Abstandes. Als Folge dieses Effektes muss auch die signifikante Verengung des P(1)–Fe–P(2)-Winkels auf 101.2° angesehen werden, der die π -Donorfähigkeit des Eisenzentrums enorm erhöht.

Durch diese sehr feste Anbindung der Fulveneinheit in **6** ist der Austausch mit anderen Liganden z.B. Acetylenen nicht möglich, was die generelle Eignung solcher Komplexe für eine katalytische Trimerisierung von Acetylenen sehr in Frage stellt.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut; Lösungsmittel für die Säulenchromatographie konnten ohne vorherige Trocknung eingesetzt werden. Die chromatographische Auftrennung erfolgte auf Säulen vom Durchmesser 3 cm mit unterschiedlicher Füllhöhe bei ca. -20°C . Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 oder Aluminiumoxid 90 der Firma Merck verwendet. Der eingesetzte Petrolether siedete im Bereich von $40\text{--}80^\circ\text{C}$. Bestrahlungen wurden mit einer Philips HPK-125 Quecksilber-Hochdrucklampe in einem Fallfilm-Photoreaktor durchgeführt.

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **5a**

Fe–C(1)	1.908(3)	C(1)–Fe–C(5)	98.0(1)
Ve–O(1)	2.073(2)	C(1)–Fe–O(1)	179.6(1)
Fe–P(1)	2.177(1)	C(5)–Fe–O(1)	81.4(1)
C(1)–C(2)	1.364(5)	C(1)–Fe–C(13)	93.0(2)
C(4)–C(5)	1.476(4)	C(5)–Fe–C(13)	169.0(2)
C(5)–C(6)	1.363(4)	O(1)–Fe–C(13)	92.6(1)
C(7)–O(1)	1.242(4)	C(1)–Fe–P(1)	86.5(1)
Fe–C(5)	1.994(3)	C(5)–Fe–P(1)	89.4(1)
Fe–C(13)	1.772(4)	O(1)–Fe–P(1)	94.2(0)
Fe–P(2)	2.190(1)	C(13)–Fe–P(1)	90.8(1)
C(2)–C(3)	1.430(4)	C(1)–Fe–P(2)	87.6(1)
C(3)–C(4)	1.366(4)	C(5)–Fe–P(2)	87.4(1)
C(6)–C(7)	1.421(5)	O(1)–Fe–P(2)	91.4(1)
C(13)–O(7)	1.145(4)	C(13)–Fe–P(2)	92.9(1)
		P(1)–Fe–P(2)	173.2(0)
		Fe(1)–C(1)–C(2)	128.8(3)
		C(1)–C(2)–C(3)	124.1(3)
		C(2)–C(3)–C(4)	126.9(3)
		C(3)–C(4)–C(5)	122.4(3)
		Fe–C(5)–C(4)	124.8(2)
		Fe–C(5)–C(6)	112.2(2)
		C(4)–C(5)–C(6)	123.0(3)
		C(5)–C(6)–C(7)	114.2(3)
		C(6)–C(7)–O(1)	122.4(3)
		Fe–O(1)–C(7)	109.8(2)
		Fe–C(13)–O(7)	178.7(4)

Spektren:

IR-Spektren: Mattson Polaris FT-IR-Spektrometer; Perkin–Elmer 983 G.

¹H-NMR-Spektren: JEOL FX 90 Q; Bruker WM 250, Varian Gemini 200.³¹P-NMR-Spektren: JEOL JNM-GX 400 FT.¹³C-NMR-Spektren: JEOL FX 90 Q; Bruker WM 250; JEOL JNM-GX 400 FT; Varian Gemini 200.

Massenspektren: Varian MAT 112; Finnigan MAT 112S/312

Fe(CO)₃(PEt₃)₂ wurde durch Reduktion von Fe(CO)₂(PEt₃)₂I₂ mit Na-Sand unter CO-Atmosphäre hergestellt. Dazu wurden 8 g (13.3 mmol) Fe(CO)₂(PEt₃)₂I₂ und etwa 2 g Na-Sand in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkgefäß vorgelegt. Durch Aufkondensieren von 200 ml Ether und Rühren unter 1 atm CO über Nacht bei Raumtemperatur erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung. Anschließend wird über Kieselgur abfiltriert, vom Lösungsmittel befreit, in Pentan aufgenommen und erneut abfiltriert. Die so entstandene Pentan-Lösung wurde jeweils sofort verwendet.

Darstellung von η²-Propiolsäuremethylesterdicarbonylbis(trimethylphosphit)eisen (2a), 2-Carbomethoxyvinylidendicarbonylbis(trimethylphosphit)eisen (3a) und Tris(propiolsäuremethylester)carbonylbis(trimethylphosphit)eisen (4,5a)

5 g (12.8 mmol) Tricarbonylbis(trimethylphosphit)eisen werden nach Lit. 1 bestrahlt. Nach Abdekantieren des Ethers nimmt man den entstandenen Distick-

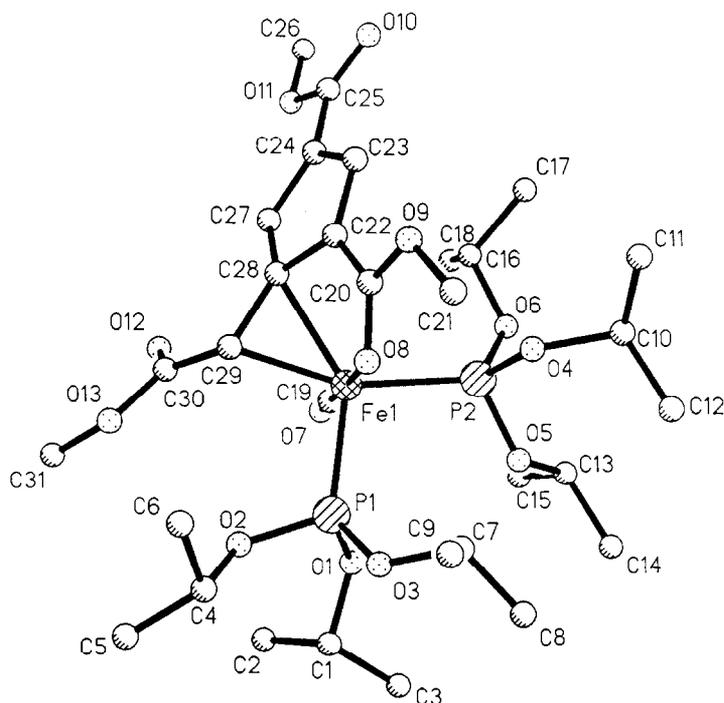


Fig. 2. Strukturmodell der Verbindung 6.

stoffkomplex mit vorgekühltem und destilliertem Aceton (frei von Mesityloxid) auf, gibt 4 ml (44.3 mmol) Propiolsäuremethylester zu und lässt auf Raumtemperatur aufwärmen. Nach weiteren 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und an Aluminiumoxid chromatographiert.

2a, 3a. Mit Dichlormethan/Petrolether (1/1) kann eine gelbe Zone eluiert werden. Durch Umkristallisieren aus Pentan bei -80°C erhält man das Gemisch, bestehend aus den Verbindungen **2a** und **3a** als gelbe Kristalle.

Ausbeute: 398 mg (14%). Analyse: Gef.: C, 32.83; H, 5.04; $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{FeO}_{10}\text{P}_2$ (444.10) ber.: C, 32.46; H, 4.99%. MS: $m/e = 444 [M]^+$, 416 $[M^+ - \text{CO}]$, 388 $[M^+ - 2\text{CO}]$, 360 $[M^+ - \text{HC}\equiv\text{CCOO}]\text{Me}$.

5a. Mit reinem Dichlormethan gewinnt man die grün-schwarze Zone von **5a**. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan (1/5) bei -80°C können schwarze, metallisch glänzende Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 262 mg (7%). Analyse: Gef.: C, 39.07; H, 5.14. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{FeO}_{13}\text{P}_2$ (584.24) ber.: C, 39.06; H, 5.18%. MS: $m/e = 584 [M]^+$, 556 $[M^+ - \text{CO}]$, 432 $[M^+ - \text{CO}, \text{P}(\text{OMe})_3]$, 308 $[M^+ - \text{CO}, 2\text{P}(\text{OMe})_3]$.

4a. Mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (10/1) eluiert man die rote Zone von **4a**. Durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan (1/5) bei -80°C können dunkelrote Kristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 2.42 g (65%). Analyse: Gef.: C, 39.21; H, 5.11. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{FeO}_{13}\text{P}_2$ (584.24) ber.: C, 39.06; H, 5.18%. MS: $m/e = 584 [M]^+$, 556 $[M^+ - \text{CO}]$, 432 $[M^+ - \text{CO}, \text{P}(\text{OMe})_3]$, 308 $[M^+ - \text{CO}, 2\text{P}(\text{OMe})_3]$, 252 $[M^+ - \text{CO}, 2\text{P}(\text{OMe})_3, \text{Fe}]$.

Tabelle 7

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **6**

Fe(1)–P(1)	2.187(2)	P(1)–Fe(1)–P(2)	101.2(1)
Fe(1)–P(2)	2.218(2)	P(1)–Fe(1)–C(19)	90.7(2)
Fe(1)–C(19)	1.733(6)	P(2)–Fe(1)–C(19)	88.9(2)
Fe(1)–O(8)	2.077(3)	P(1)–Fe(1)–O(8)	90.8(1)
Fe(1)–C(28)	2.168(5)	P(2)–Fe(1)–O(8)	91.3(1)
Fe(1)–C(29)	2.023(5)	C(19)–Fe(1)–O(8)	178.4(2)
C(19)–O(7)	1.155(7)	P(1)–Fe(1)–C(28)	139.9(1)
O(8)–C(20)	1.244(6)	P(2)–Fe(1)–C(28)	118.4(1)
C(20)–C(22)	1.422(7)	C(19)–Fe(1)–C(28)	95.8(2)
C(22)–C(23)	1.386(7)	O(8)–Fe(1)–C(28)	82.7(2)
C(22)–C(28)	1.469(7)	P(1)–Fe(1)–C(29)	99.2(1)
C(23)–C(24)	1.412(8)	P(2)–Fe(1)–C(29)	159.1(1)
C(24)–C(27)	1.398(8)	C(19)–Fe(1)–C(29)	95.0(2)
C(27)–C(28)	1.420(7)	O(8)–Fe(1)–C(29)	84.2(2)
C(28)–C(29)	1.470(7)	C(28)–Fe(1)–C(29)	40.9(2)
		Fe(1)–C(19)–O(7)	178.8(5)
		Fe(1)–O(8)–C(20)	104.7(3)
		O(8)–C(20)–O(9)	121.9(5)
		O(8)–C(20)–C(22)	120.5(5)
		O(9)–C(20)–C(22)	117.6(5)
		C(20)–C(22)–C(23)	131.8(5)
		C(20)–C(22)–C(28)	119.4(5)
		C(23)–C(22)–C(28)	108.2(5)
		C(22)–C(23)–C(24)	108.5(5)
		C(24)–C(27)–C(28)	108.8(5)
		Fe(1)–C(28)–C(22)	92.1(3)
		Fe(1)–C(28)–C(27)	127.2(4)
		C(22)–C(28)–C(27)	105.6(4)
		Fe(1)–C(28)–C(29)	64.2(3)
		C(22)–C(28)–C(29)	122.9(4)
		C(27)–C(28)–C(29)	130.5(5)
		Fe(1)–C(29)–C(28)	74.9(3)

Darstellung von η^2 -Propiolsäuremethylesterdicarbonylbis(triisopropylphosphit)eisen (2b), 2-Carbomethoxyvinylidencarbonylbis(triisopropylphosphit)eisen (3b) und den Tris(propiolsäuremethylester)carbonylbis(triisopropylphosphit)eisen-Verbindungen (5b und 6b)

5 g (9 mmol) Tricarbonylbis(triisopropylphosphit) eisen werden nach Lit. 1 bestrahlt. Zur kalten Etherlösung des Distickstoffkomplexes gibt man 4 ml (44.3 mmol) Propiolsäuremethylester und lässt auf Raumtemperatur aufwärmen. Nach weiteren 2 h Rühren wird das Lösungsmittel bis auf etwa 20 ml eingengt und an Aluminiumoxid chromatographiert.

2b, 3b. Mit Ether/Petrolether (1/2) kann die gelbe Zone gewonnen werden, die die Verbindungen **2b** und **3b** enthält. Umkristallisieren aus Pentan bei -80°C liefert ein gelbes Kristallpulver.

Ausbeute: 606 mg (22%). Analyse: Gef.: C, 47.11; H, 7.60. $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{FeO}_{10}\text{P}_2$ (612.42) ber.: C, 47.07; H, 7.57%. MS: $m/e = 612 [M]^+$, 581 $[M^+ - \text{OCH}_3]$, 553 $[M^+ - \text{OCH}_3, \text{CO}]$, 525 $[M^+ - \text{OCH}_3, 2\text{CO}]$.

5b. Mit Ether/Petrolether (1/2) eluiert man die grün-schwarze Zone der Verbindung **5b**. Sie wird durch Umkristallisieren aus Ether/Pentan (1/10) bei -80°C weiter gereinigt. Es werden schwarze Kristalle isoliert.

Ausbeute: 440 mg (12.9%). Analyse: Gef.: C, 49.22; H, 7.12. $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{FeO}_{13}\text{P}_2$ (752.56) ber.: C, 49.48; H, 7.23%. MS: $m/e = 752 [M]^+$, $724 [M^+ - \text{CO}]$, $693 [M^+ - \text{CO}, \text{OCH}_3]$, $665 [M^+ - 2\text{CO}, \text{OCH}_3]$, $544 [M^+ - \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$; $516 [M^+ - \text{CO}, \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$.

6. Mit reinem Ether erhält man die rote Zone von **6**. Nach Umkristallisieren aus Ether/Pentan (1/7) bei -80°C isoliert man dunkelrote Kristalle.

Ausbeute: 1.63 g (48.1%). Analyse: Gef.: C, 49.46; H, 7.24. $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{FeO}_{13}\text{P}_2$ (752.56) ber.: C, 49.48; H, 7.23%. MS: $m/e = 752 [M]^+$, $724 [M^+ - \text{CO}]$, $693 [M^+ - \text{CO}, \text{OCH}_3]$, $665 [M^+ - 2\text{CO}, \text{OCH}_3]$, $544 [M^+ - \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$; $516 [M^+ - \text{CO}, \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$.

Darstellung von η^2 -Propiolsäuremethylesterdicarbonylbis(triethylphosphan)-eisen (2c)

5 g (13.3 mmol) Tricarbonylbis(triethylphosphan)eisen werden nach Lit. 1 in Pentan bestrahlt. Nach Abdekantieren der Pentanlösung nimmt man den Distickstoffkomplex mit vorgekühltem Ether auf, gibt 4 ml (44.3 mmol) Propiolsäuremethylester zu und lässt auf Raumtemperatur aufwärmen. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel bei 0°C ab, extrahiert den Rückstand mit Petrolether und chromatographiert an Kieselgel bei -50°C . Mit Ether/Petrolether (1/2) erhält man die breite, gelbe Zone von **2c**. Das Lösungsmittel wird bei 0°C abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen und zur Kristallisation auf -80°C abgekühlt. Nach 2 bis 3 Wochen kann ein gelbes Kristallkonglomerat isoliert werden.

Ausbeute: 1.65 g (57.4%). Analyse: Gef.: C, 50.10; H, 7.91. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{FeO}_4\text{P}_2$ (432.26) ber.: C, 50.02; H, 7.91%. MS: $m/e = 432 [M]^+$, $404 [M^+ - \text{CO}]$, $376 [M^+ - 2\text{CO}]$, $348 [M^+ - \text{HC}\equiv\text{C} - \text{COOMe}]$, $320 [M^+ - \text{HC}\equiv\text{C} - \text{COOMe}, \text{CO}]$, $292 [M^+ - \text{HC}\equiv\text{C} - \text{COOMe}, 2\text{CO}]$, $258 [M^+ - 2\text{CO}, \text{PEt}_3]$.

Dank

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieses Projektes.

Literatur und Bemerkungen

- 1 R. Birk, H. Berke, G. Huttner und L. Zsolnai, Chem. Ber., 121 (1988) 471.
- 2 R. Birk, U. Grössmann, H.-U. Hund und H. Berke, J. Organomet. Chem., 345 (1988) 321.
- 3 Ch. Löwe, H.-U. Hund und H. Berke, J. Organomet. Chem., 372 (1989) 295.
- 4 H. Yamazaki und K. Aoki, J. Organomet. Chem., 122 (1976) C54.
- 5 (a) U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem., 96 (1975) 399; (b) U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem., 96 (1975) 435; (c) F. Edelmann, K.-J. Jens und U. Behrens, Chem. Ber., 111 (1978) 2895; (d) B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber., 116 (1983) 11.
- 6 (a) G.A. Chukhadzhyan, Zh.I. Abramyan, G.M. Tonyan und V.A. Matosyan, Zh. Org. Khim., 10 (1974) 2007; (b) G.A. Chukhadzhyan, Zh.I. Abramyan, G.M. Tonyan, L.I. Sagradyan und T.S. Elbakyan, Zh. Org. Khim., 17 (1981) 1636.
- 7 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54934, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 8 E. Sappa, L. Milone und A. Terpicchio, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1843.
- 9 E.A. Koerner v. Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischler, The Organic Chemistry of Iron, Academic Press, New York, 1978, Vol. I.