

Einkernige Carbonylmetall-Komplexe des Eisens und Rutheniums, $M(\text{CO})_n[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}; n = 4, 3, 2$), mit dem mehrzähligen Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan¹

Max Herberhold *, Kurt Bauer, Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Germany

Received 10 March 1998

Abstract

A series of trigonal-bipyramidal complexes of the type $M(\text{CO})_n[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}; n = 4, 3, 2$) has been investigated in which the phosphorus atom of the ligand tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane, $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**), is coordinated in an axial position and up to two olefinic side-arms may be used for additional coordination to the metal in equatorial positions. The reaction of either $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ or $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ with **1** in THF solution leads to the phosphane complex $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**4a**); the ruthenium analogue **4b** is obtained from $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ under irradiation. Stepwise photo-elimination of two equatorial CO ligands can be used to convert **4a,b** through the intermediate $M(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ($M = \text{Fe}$ (**5a**), Ru (**5b**)) into $M(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_2]$ ($M = \text{Fe}$ (**6a**), Ru (**6b**)). In C_6D_6 solution, the bis(olefinic) complexes **6a,b** slowly isomerize to give the orange end-products $M(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**7a,b**) in which only one of the three seven-membered rings is coordinated to the metal in the form of a norcaradienyl substituent. The new complexes were characterized by a consistent set of ¹H-, ¹³C- and ³¹P-NMR spectra, and the molecular geometry of **6a** has been determined by a single-crystal structure analysis.

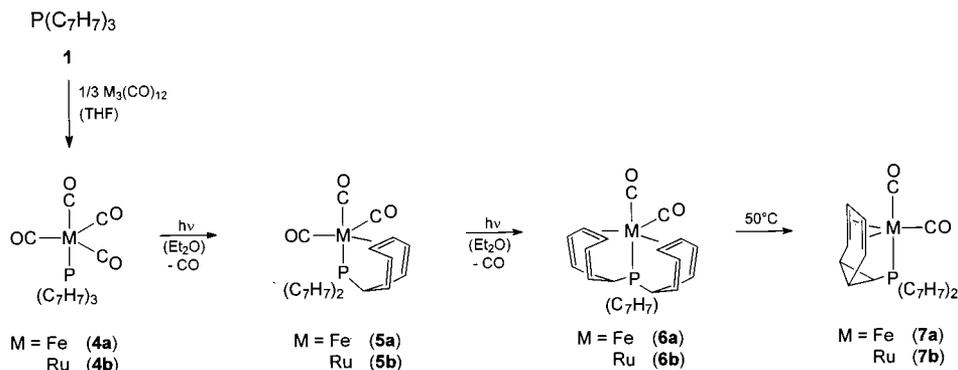
Abstract

Es wurde eine Reihe trigonal-bipyramidaler Komplexe des Typs $M(\text{CO})_n[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}; n = 4, 3, 2$) untersucht, in denen das Phosphoratom des Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan, $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**), in einer Axialposition koordiniert ist und zusätzlich bis zu zwei olefinische Seitenarme zur Koordination an das Metall in Equatorialpositionen herangezogen werden können. Die Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit **1** in THF-Lösung führt zum Phosphankomplex $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**4a**); der entsprechende Rutheniumkomplex **4b** läßt sich aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter Bestrahlung erhalten. Durch stufenweise Photo-Eliminierung von zwei equatorialen CO-Liganden ist es möglich, **4a,b** über die Zwischenstufe $M(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ($M = \text{Fe}$ (**5a**), Ru (**5b**)) hinweg in die orangenen Komplexe $M(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_2]$ ($M = \text{Fe}$ (**6a**), Ru (**6b**)) zu überführen. Beim Erhitzen in C_6D_6 -Lösung isomerisieren die bis(olefinischen) Komplexe **6a,b** zu den orangenen Endprodukten $M(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**7a,b**), in denen nur noch einer der drei Siebenringe in Form eines Norcaradienyl-Substituenten an das Metall gebunden ist. Die neuen Komplexe wurden anhand ihrer ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren charakterisiert, und die Molekülgeometrie von **6a** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Iron; Ruthenium; Phosphane complexes; Olefin complexes; NMR; X-ray crystallography

* Corresponding author. Fax: +49 921 552157.

¹ Herrn Professor Dr. Dr. h.c. mult. E. O. Fischer zum 80. Geburtstag gewidmet.

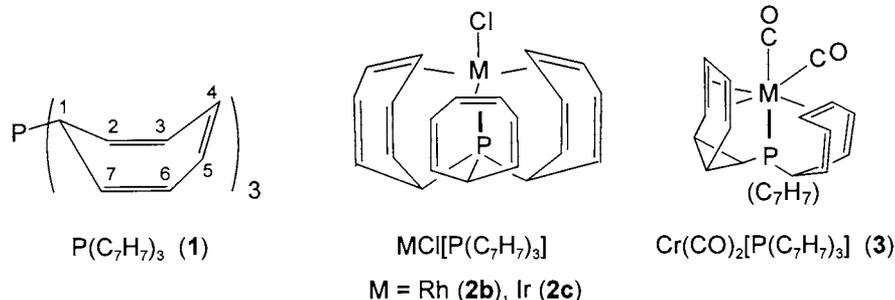


Scheme 1.

1. Einführung

Wir hatten vor kurzem über die Koordination des potentiell mehrzähligen Phosphanliganden $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) in einkernigen Metallverbindungen der 6. Gruppe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [1] und der 9. Gruppe ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) [2] berichtet.

Während **1** in den oktaedrischen Carbonylmetall-Komplexen des Typs $\text{M}(\text{CO})_n[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $n = 5, 4, 3$) freie Cycloheptatrienyl-Substituenten am Phosphor trägt, sind in $\text{MCl}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ ($\text{M} = \text{Rh}$ (**2b**), Ir (**2c**)) sämtliche drei Cycloheptatrienyl-Substituenten η^2 -koordiniert; der Dreifuß-Ligand **1** fungiert als Achtelektronen-Donor und paßt sich der trigonal-bipyramidalen Geometrie des Komplexes an [2]. Dagegen wirkt **1** in $\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**3**) dadurch als Achtelektronen-Donor, daß neben dem Phosphoratom und einem η^2 -Cycloheptatrienyl- zusätzlich ein η^4 -Norcaradienyl-Ligand gebunden wird [1].



Im folgenden wird untersucht, wie sich der potentiell vierzählige Dreifuß-Ligand **1** in trigonal vorgeprägten Komplexen wie den Derivaten der Pentacarbonylmetalle $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) verhält.

2. Darstellung der Komplexe

Durch thermische Umsetzung von $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bzw. durch photochemische

Reaktion mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ lassen sich einkernige Tetracarbonylmetall-Komplexe **4a, b** erhalten (Scheme 1). Es ist bekannt, daß Triorganophosphane in derartigen Verbindungen eine axiale Position an der trigonalen Bipyramide besetzen [3,4].

Bei Bestrahlung der gelben Phosphankomplexe **4a, b** in Diethylether können schrittweise ein oder zwei CO-Liganden eliminiert werden; in den entstehenden Produkten **5a, b** und **6a, b** sind die Koordinationslücken durch einen oder zwei symmetrisch η^2 -koordinierende Cycloheptatrienyl-Reste geschlossen. Es gelang nicht, auch den dritten C_7H_7 -Substituenten an das Metall ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) zu binden. Auch bei der Einwirkung von **1** auf Bis(cyclohexa-1,3-dien)monocarbonyl-eisen, $\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)_2$ [5], entstand kein Produkt mit drei η^2 -koordinierten C_7H_7 -Substituenten.

Die Komplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**6a**), Ru (**6b**)) isomerisieren in Lösung langsam unter Bildung eines Norcaradien-Ringes zu den Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ($\text{M} =$

Fe (**7a**), Ru (**7b**)). Diese Valenzisomerisierung verläuft in Heptanlösung nach einem Geschwindigkeitsgesetz I. Ordnung. Eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten k durch Beobachtung der $\nu(\text{CO})$ -Valenzabsorptionen ergab für die Umwandlung **6a** \rightarrow **7a** eine Aktivierungsenthalpie von $57 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Reaktion von **6a** ($k = 18.3 \pm 1.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 70°C) verläuft schneller als die von **6b** ($k = 6.8 \pm 0.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 70°C).

Tabelle 1
Spektroskopische Daten des Liganden $P(C_7H_7)_3$ (**1**) und der Tetracarbonylmetall-Komplexe **4a,b**

	$P(C_7H_7)_3$ 1 [14]	$M(CO)_5[P(C_7H_7)_3]$		$Mo(CO)_5[P(C_7H_7)_3]$ [1]
		M = Fe (4a)	M = Ru (4b)	
1H -NMR ^a				
$\delta(H^1)$ (q, 3H)	2.28 ^b	2.32	2.29	2.26
$\delta(H^2, H^7)$ (m, 6H)	5.12	5.41	5.39	5.18
$\delta(H^3, H^6)$ (m, 6H)	6.09	6.03	6.04	6.01
$\delta(H^4, H^5)$ (m, 6H)	6.40	6.33	6.33	6.32
^{13}C -NMR ^{a,c}				
$\delta(C^1)$	36.5 [16.4]	39.4 [31.9]	38.9 [30.9]	37.1 [24.0]
$\delta(C^2, C^7)$	119.3 [12.0]	116.0	116.4	114.5 [3.8]
$\delta(C^3, C^6)$	127.0 [7.6]	127.4 [11.5]	127.3 [11.4]	127.3 [10.4]
$\delta(C^4, C^5)$	131.2	131.0	130.9	130.8
^{31}P -NMR ^a	-13.7	76.1	51.5	37.7
IR (Hexan)				
$\nu(CO)$ (cm^{-1})		2052, 1979, 1942	2041, 1981, 1954	2071, 1949

^a Alle NMR-Messungen in C_6D_6 bei 25°C.

^b Kopplungskonstanten $^3J(H,H) = 7.1$ Hz und $^2J(P,H) = 2.2$ Hz.

^c Kopplungskonstanten [$^nJ(^{31}P,^{13}C)$] in Hz.

3. Spektroskopische Untersuchungen

Die 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **4a,b** (Tabelle 1), **5a,b** und **6a,b** (Tabelle 2) sowie **7a,b** (Tabelle 3) stehen mit den in Scheme 1 angegebenen Molekülstrukturen voll in Einklang.

Die chemischen Verschiebungen $\delta(^1H)$ und $\delta(^{13}C)$ der 3 unkoordinierten Cycloheptatrienylringe in den Tetracarbonylmetall-Komplexen $M(CO)_4[P(C_7H_7)_3]$ (M = Fe (**4a**), Ru (**4b**)) sind denen der analogen Pentacarbonylmetall-Komplexe $M'(CO)_5[P(C_7H_7)_3]$ (M' = Cr, Mo, W) [1] sehr ähnlich; zum Vergleich wurden die Daten für den Molybdänkomplex, $Mo(CO)_5[P(C_7H_7)_3]$, in Tabelle 1 aufgenommen. Das für ein vierbindiges Phosphoratom typische Alternieren des Betrags der $^nJ(P,C)$ Kopplungskonstanten wird ebenfalls beobachtet; so sind in den ^{13}C -NMR-Spektren von **4a** zwar die Kopplungen $^1J(P,C^1)$ [31.9 Hz] und $^3J(P,C^{3,6})$ [11.5 Hz] gut sichtbar, aber die Kopplungen $^2J(P,C^{2,7})$ und $^4J(P,C^{4,5})$ sind kleiner als die Auflösung (< 1 Hz) des verwendeten Geräts.

Während die ^{13}C -NMR-Spektren der Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-Komplexe **4a,b**, in denen die drei C_7H_7 -Substituenten unkoordiniert vorliegen, wie der freie Ligand **1** nur die erwarteten vier ^{13}C -Signale zeigen, treten in den übrigen Fällen immer 11 Signale auf, weil das Kohlenstoffzentrum C^1 bei der koordinativen Fixierung des Ringes prochiral wird. Alle Absorptionen lassen sich beobachten.

Als Folge der η^2 -Koordination über die mittlere Doppelbindung (4'–5') werden bei den Komplexen **5a,b** und **6a,b** die Signale der beteiligten Kerne H^4, H^5 bzw.

C^4, C^5 deutlich zu höherem Feld verschoben (Tabelle 2). In den Komplexen **7a,b** mit Norcaradien-Struktur ist die Bildung eines Cyclopropanringes anhand der bei hohem Feld auftretenden Signale von $H^{1''}, H^{2''}, H^{7''}$ bzw. $C^{1''}, C^{2''}, C^{7''}$ eindeutig zu erkennen (Tabelle 3).

In den IR-Lösungsspektren der Dicarbonylkomplexe $M(CO)_2[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)_2]$ (**6a,b**) werden im Carbonylbereich die erwarteten zwei $\nu(CO)$ -Absorptionen etwa gleicher Intensität beobachtet (Tabelle 2). Dagegen tritt bei den Dicarbonylkomplexen $M(CO)_2[P(C_7H_7)_2(\eta^4-C_7H_7)]$ (M = Fe (**7a**), Ru (**7b**)), die eine η^4 -koordinierte Norcaradien-Struktur enthalten, die typische Verdopplung der IR-Banden auf (Tabelle 3), die bereits bei den analogen Komplexen des Typs $M'(CO)_3[P(C_7H_7)_2(\eta^4-C_7H_7)]$ (M' = Cr, Mo, W) gefunden worden war [1]. Das Bandenmuster spricht für die Möglichkeit, daß zwei Isomere nebeneinander vorliegen.

4. Molekülstruktur von $Fe(CO)_2[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)_2]$ (**6a**)

Die trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie der Komplexe **4a,b**–**7a,b**, die sich aus den IR- und den ^{13}C -NMR-Spektren ableiten läßt, konnte für **6a** anhand einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die Molekülstruktur ist in Fig. 1 angegeben; Tabelle 4 enthält ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel.

Das zentrale Eisenatom ist in **6a** um 5.6 pm aus der Ebene der beiden koordinierten Doppelbindungen

Tabelle 2
Spektroskopische Daten der Carbonylmetall-Komplexe **5a,b** und **6a,b**

	M(CO) ₃ [P(C ₇ H ₇) ₂ (η ² -C ₇ H ₇)]		M(CO) ₂ [P(C ₇ H ₇) (η ² -C ₇ H ₇) ₂]	
	M = Fe (5a)	M = Ru (5b)	M = Fe (6a)	M = Ru (6b)
¹ H-NMR ^{a,b}				
δ(H ¹)	1.86(2)	1.81(2)	1.69(1), q	1.73(1), q
δ(H ² , H ⁷)	5.05(2), 5.31(2)	5.01(2), 5.29(2)	5.02(2)	5.00(2)
δ(H ³ , H ⁶)	6.03(4)	6.03(4)	6.06(2)	6.06(2)
δ(H ⁴ , H ⁵)	6.42(4)	6.40(4)	6.42(2)	6.40(2)
δ(H ¹)	3.18(1)	3.16(1)	2.37(2)	2.38(2)
δ(H ² , H ⁷)	5.05(2)	4.91(1)	5.11(2), 5.87(2)	5.02(2), 5.92(2)
δ(H ³ , H ⁶)	6.03(2)	6.03(2)	5.45(2), 6.09(2)	5.12(2), 6.12(2)
δ(H ⁴ , H ⁵)	3.56(2)	3.79(2)	3.91(4)	3.83(2), 4.10(2)
¹³ C-NMR ^{a,b,c}				
δ(C ¹)	37.0 [27.2]	36.7 [26.0]	33.7 [25.7]	33.6 [22.3]
δ(C ² , C ⁷)	117.4, 117.7	117.3, 117.5	119.7	119.9
δ(C ³ , C ⁶)	126.3 [10.3], 126.5 [10.5]	126.0 [5.7], 126.3 [7.0]	126.6 [8.9]	126.8 [9.3]
δ(C ⁴ , C ⁵)	130.7, 130.9	130.7, 130.8	130.9	131.0
δ(C ¹)	36.7 [10.3]	36.8 [11.4]	34.2 [6.8]	33.9 [9.3]
δ(C ² , C ⁷)	124.3	123.3	124.6, 118.8 [2.0]	11[2.0], 116.5 [2.6]
δ(C ³ , C ⁶)	134.8 [13.3]	134.6 [10.8]	131.3[10.7], 136.7 [11.5]	129.0 [9.1], 136.5 [10.6]
δ(C ⁴ , C ⁵)	49.8 [2.5]	46.9	50.9 [3.0], 57.9	53.8, 47.7 [2.2]
δ(CO)(<i>trans</i>)			214.7 [102.6]	200.4 [101.0]
δ(CO)(<i>cis</i>)			215.5 [20.6]	209.5 [13.2]
³¹ P-NMR ^a	137.2	128.2	211.2 [52.6] ^d	212.9
IR (Hexan)				
ν(CO) (cm ⁻¹)	2023, 1962	2037, 1953	1983, 1936	2004, 1954

^a Alle NMR-Messungen in C₆D₆ bei 25°C.

^b Positionen in den (über 4'-5') η²-koordinierten Cycloheptatrienyl-Substituenten sind mit Strich gekennzeichnet.

^c Kopplungskonstanten [ⁿJ(³¹P, ¹³C)] in Hz.

^d Kopplungskonstante [¹J(⁵⁷Fe, ³¹P)] in Hz.

(C(6)–C(7) 142.1(1) und C(13)–C(14) 142.9(1) pm) vom Phosphoratom weg zur axialen Carbonylgruppe C(1)O(1) hin verschoben; C(2) liegt um 22 pm, O(2) um 41 pm oberhalb der Ebene C(6),C(7),C(13),C(14) der koordinierten Doppelbindungen. Die Winkel P–Fe–C(1) (177.0(1)°) und P–Fe–C(2) (92.2(1)°) weichen nur geringfügig von den Erwartungswerten (180 bzw. 90°) ab. Wegen des im Vergleich zum stäbchenförmigen CO-Liganden größeren sterischen Anspruchs der η²-koordinierten Cycloheptatrienyl-Substituenten rücken die beiden Doppelbindungen in der Equatorialebene weiter auseinander; der Winkel zwischen den beiden Mittelpunkten der Doppelbindungen, Z(6,7)–Fe–Z(13,14), wird zu 129.0° gefunden; die Winkel Z(6,7)–Fe–C(2) (110.8°) und Z(13,14)–Fe–C(2) (120.2°) sind deutlich kleiner. Im ebenfalls trigonal-bipyramidal gebauten RhCl[P(η²-C₇H₇)₃] (**2b**) beträgt der entsprechende Winkel 120° (Molekülsymmetrie C_{3v}) [2].

Der Abstand der π-gebundenen Doppelbindungen zum Zentralmetall ist in **6a** (Fe–C 216.4 pm (Mittelwert)) erstaunlich lang. Bei Röntgenstrukturanalysen von Olefin-π-Komplexen des Typs Fe(CO)₄L werden für den equatorialen Monoolefin-Liganden (L) in der Regel

Fe–C Abstände im Bereich von 203–212 pm gefunden (L = Acrylnitril: 209 und 210(1.4) pm [6]; L = Fumarsäure (racemischer Komplex): 204.0(2.5) pm [7]; L = 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien: 204 und 206(1) pm [8]. Ähnliche Werte ergeben sich aus Elektronenbeugungs-Untersuchungen (L = C₂H₄: 211.7(3.0) pm [9]; L = C₂F₄: 198.9(1.0) pm [10]). Im Diphenyl(*o*-styryl)phosphan-Komplex Fe(CO)₂[PPh₂(C₆H₄–CH=CH₂)₂], der eine koordinierte (um 6° gegen die Equatorialebene geneigte) Vinyl-Doppelbindung enthält, beträgt der Fe–C Abstand 210(1) pm [11]. Im Cyclohexa-1,3-dien-Komplex Fe(CO)(C₆H₈)₂, dem eine tetragonal-pyramidale Grundgeometrie mit CO in der Axialposition zugrundeliegt, stehen die inneren C-Atome (Fe–C 203.6 pm, Mittelwert) des konjugierten 1,3-Diensystems näher am Zentralmetall als die äußeren (212.1 pm, Mittelwert) [5]. Relativ lange Fe–C Abstände wurden im Falle des Cycloocta-1,5-dien-verbrückten Zweikernkomplexes [Fe(CO)₄]₂-(C₈H₁₂) (Fe–C 214.0(6) und 215.4(5) pm) [12] und beim Acenaphtylen-Komplex Fe(CO)₄(C₁₂H₈) (Fe–C 214.6(3) und 215.6(4) pm) [13] gefunden, bei dem die equatorial koordinierte C=C-Doppelbindung wie in **6a** Teil eines konjugierten Ringsystems ist.

Table 3
Spektroskopische Daten der Dicarbonylmetall-Komplexe **7a,b**

	M(CO) ₂ [P(C ₇ H ₇) ₂ (η ⁴ -C ₇ H ₇)]	
	M = Fe (7a)	M = Ru (7b)
¹ H-NMR ^a		
δ(H ¹)	2.80(2)	2.70(2)
δ(H ² , H ⁷)	5.30(2); 5.44(2)	5.24(2); 5.36(2)
δ(H ³ , H ⁶)	6.10(4)	6.09(4)
δ(H ⁴ , H ⁵)	6.32(4)	6.33(4)
δ(H ^{1'})	0.65(1)	0.57(1)
δ(H ^{2''} , H ^{7''})	0.44(2)	0.43(2)
δ(H ^{3''} , H ^{6''})	2.92(2)	3.08(2)
δ(H ^{4''} , H ^{5''})	5.15(2)	5.51(2)
¹³ C-NMR ^{a,b,c}		
δ(C ¹)	39.0 [26.0]	38.6 [25.9]
δ(C ² , C ⁷)	120.1; 120.9 [3.9]	119.9; 120.8 [5.7]
δ(C ³ , C ⁶)	127.3; 127.4 [1.6]	127.2; 127.4 [2.6]
δ(C ⁴ , C ⁵)	131.8; 131.1	130.8; 131.2
δ(C ^{1''})	30.8 [42.6]	31.3 [38.7]
δ(C ^{2''} , C ^{7''})	12.6 [9.4]	12.7 [8.5]
δ(C ^{3''} , C ^{6''})	62.9	59.2 [2.3]
δ(C ^{4''} , C ^{5''})	84.9	85.7 [2.0]
CO	215.6 [2.9]	203.8 [1.6]
³¹ P-NMR	118.7	103.2
IR (Hexan)		
ν(CO) (cm ⁻¹)	1987/1981, 1931/1925	2001/1995, 1943/1937

^a Alle NMR-Messungen in C₆D₆ bei 25°C.

^b Positionen in dem (über 3''–6'') η⁴-koordinierten Norcaradienyl-Substituenten sind mit Doppelstrich gekennzeichnet.

^c Kopplungskonstanten [^J(³¹P, ¹³C)] in Hz.

Sowohl die beiden η²-koordinierten Siebenringe als auch der freie C₇H₇-Substituent liegen im Kristall von **6a** in der Wannenformation vor. Die beiden koor-

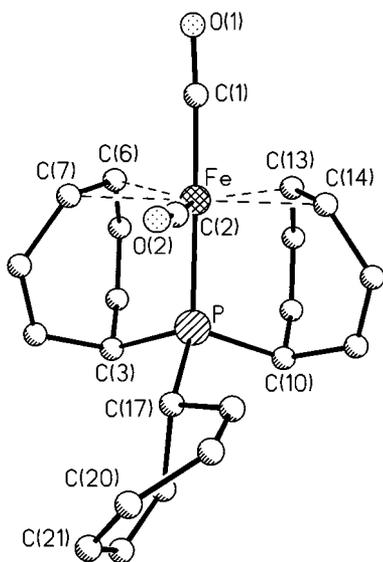


Fig. 1. Molekülstruktur von Fe(CO)₂[P(C₇H₇)(η²-C₇H₇)₂] (**6a**).

Table 4
Bindungsabstände und Bindungswinkel in Fe(CO)₂[P(C₇H₇)(η²-C₇H₇)₂] (**6a**)

Bindungsabstände (pm)			
Fe–C(1)	176.9(2)	C(3)–C(4)	150.5(3)
Fe–C(2)	178.2(2)	C(3)–C(9)	151.4(3)
C(1)–O(1)	115.2(3)	C(4)–C(5)	133.0(3)
C(2)–O(2)	114.0(3)	C(5)–C(6)	146.2(3)
		C(6)–C(7)	142.1(3)
		C(7)–C(8)	146.5(3)
		C(8)–C(9)	133.1(3)
Fe–C(6)	218.0(2)		
Fe–C(7)	215.4(2)	C(10)–C(11)	150.9(3)
Fe–C(13)	216.1(2)	C(10)–C(16)	150.6(3)
Fe–C(14)	215.9(2)	C(11)–C(12)	133.6(3)
Fe–P	222.7(1)	C(12)–C(13)	145.9(3)
P–C(3)	186.9(2)	C(13)–C(14)	142.9(3)
P–C(10)	186.0(2)	C(14)–C(15)	147.2(3)
P–C(17)	184.3(2)	C(15)–C(16)	132.4(3)
Bindungswinkel (°)			
Fe–C(1)–O(1)	177.2(2)	P–Fe–C(1)	177.0(1)
Fe–C(2)–O(2)	174.6(2)	P–Fe–C(2)	92.2(1)
Fe–P–C(3)	111.3(1)	P–Fe–C(6)	91.2(1)
Fe–P–C(10)	112.1(1)	P–Fe–C(7)	89.0(1)
Fe–P–C(17)	119.4(1)	P–Fe–C(13)	90.2(1)
		P–Fe–C(14)	88.8(1)
C(1)–Fe–C(2)	90.4(1)	C(6)–Fe–C(7)	38.3(1)
C(1)–Fe–C(6)	86.0(1)	C(13)–Fe–C(14)	38.6(1)
C(1)–Fe–C(7)	89.6(1)	C(3)–P–C(10)	107.2(1)
C(1)–Fe–C(13)	88.6(1)	C(3)–P–C(17)	99.8(1)
C(1)–Fe–C(14)	92.1(1)	C(10)–P–C(17)	105.8(1)
C(3)–C(4)–C(5)	123.1(2)	C(10)–C(11)–C(12)	121.7(2)
C(4)–C(5)–C(6)	126.2(2)	C(11)–C(12)–C(13)	127.5(2)
C(5)–C(6)–C(7)	124.7(2)	C(12)–C(13)–C(14)	124.3(2)
C(6)–C(7)–C(8)	123.6(2)	C(13)–C(14)–C(15)	122.1(2)
C(7)–C(8)–C(9)	126.9(2)	C(14)–C(15)–C(16)	126.5(2)
C(8)–C(9)–C(3)	121.9(2)	C(15)–C(16)–C(10)	122.4(2)
C(9)–C(3)–C(4)	110.0(2)	C(16)–C(10)–C(11)	108.8(2)
Diederwinkel (°)			
Fe–C(6)–C(7)/Fe–C(13)–C(14)	3.1°		

dinierenden Siebenringe müssen dabei notwendigerweise so angeordnet sein, daß das Phosphoratom die axiale Position am sp³-Kohlenstoffatom C¹ besetzt. Die Anbindung des freien Cycloheptatrienyl-Substituenten erfolgt dagegen wohl aus sterischen Gründen in der equatorialen Position. Am Phosphoratom wird eine verzerrt tetraedrische Umgebung gefunden; die Winkel Fe–P–C(sp³) sind im Vergleich zum Tetraederwinkel (109.5°) im Falle der koordinierten Siebenringe mit 111.3(1) und 112.1(1)° geringfügig, im Falle des freien Siebenrings mit 119.4(1)° deutlich aufgeweitet.

5. Experimenteller Teil

Bei den präparativen Arbeiten und bei der Aufnahme der Spektren wurde routinemäßig Argon als Schutzgas-

verwendet; die Lösungsmittel (Pentan, Hexan, Diethylether, Tetrahydrofuran) wurden über Na–K-Legierung am Rückfluß erhitzt und vor Gebrauch im Argonstrom destilliert.

Der Ligand $P(C_7H_7)_3$ (**1**) wurde nach Literaturvorschrift [14] aus $P(SiMe_3)_3$ [15] und Tropyliumbromid, $C_7H_7^+ Br^-$ [16], synthetisiert. Die Carbonylmetall-Edukte $Fe_2(CO)_9$ und $Fe_3(CO)_{12}$ lassen sich nach bewährten Vorschriften erhalten [17]; $Ru_3(CO)_{12}$ wurde durch direkte Carbonylierung von $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ in Methanol bei 50 bar Kohlenmonoxid dargestellt [18].

Spektroskopische Messungen: IR: Perkin-Elmer 983G. 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR: Bruker ARX 250 und AC 300. EI-MS: Finnigan MAT 8500. FD-MS: Varian MAT 311A.

5.1. Darstellung der Tetracarbonyl-, $M(CO)_4[P(C_7H_7)_3]$ (**4a,b**)

Eine Lösung von 168 mg (0.33 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ in 30 ml THF wurde mit 304 mg (1 mmol) $P(C_7H_7)_3$ (**1**) versetzt und so lange auf 50°C erhitzt, bis die dunkelgrüne Farbe der Reaktionslösung fast vollständig verblaßt war (ca. 1.5 h). Dann wurde das Solvens i. Hochvak. abgezogen, der ölige Rückstand in Hexan aufgenommen und die Lösung über Silicagel chromatographiert. Mit Hexan:CH₂Cl₂ (5:1) ließ sich eine gelbe Hauptzone eluieren, aus der ein gelbes Öl erhalten wurde, das bei der Kristallisation aus Hexanlösung bei –28°C ein gelbliches Pulver ergab. $Fe(CO)_4[P(C_7H_7)_3]$ (**4a**), Schmp. 101°C, Ausbeute 316 mg (67%).

Alternative: Ausgehend von 364 mg (1 mmol) $Fe_2(CO)_9$ und 304 mg (1 mmol) **1** wurde eine THF-Lösung (50 ml) bereitet und über Nacht gerührt. Bei der Aufarbeitung (wie oben) wurden 300 mg (50%) **4a** erhalten.

Analog zur Synthese von $Ru(CO)_4[PPh_3]$ [19] wurde in einem Druckschlenkrohr eine Lösung von 230 mg (0.33 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 304 mg (1 mmol) **1** in 100 ml Hexan unter 2 bar CO-Druck ca. 20 min bestrahlt. Bei der Aufarbeitung blieb $Ru(CO)_4[P(C_7H_7)_3]$ (**4b**) als gelbes Öl zurück. Ausbeute 480 mg (90%).

5.2. Photo-induzierte Decarbonylierung der Tetracarbonyl- **4a,b**. Synthese der Dicarbonyl- $M(CO)_2[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)_2]$ (**6a,b**)

Eine Lösung von 1 mmol (472 mg) **4a** bzw. 1 mmol (517 mg) **4b** in jeweils 100 ml Diethylether wurde unter Eiskühlung und Rühren so lange mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia 200W) bestrahlt, bis im CO-Bereich des IR-Spektrums nur noch die beiden $\nu(CO)$ -Absorptionen der Dicarbonyl- **6a** (nach 4 h) und **6b** (nach 8 h) zu sehen waren. Nach dem

Umkristallisieren aus wenig Et₂O bei –28°C wurden orange Kristalle erhalten.

$Fe(CO)_2[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)_2]$ (**6a**), Zers. oberhalb 140°C, Ausbeute 224 mg (54%); EI-MS: m/e 416 (M^+).

$Ru(CO)_2[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)_2]$ (**6b**), Zers. oberhalb 150°C, Ausbeute 226 mg (49%); EI-MS: m/e 433 ($M^+ - CO$).

Wenn die Photodecarbonylierung zu **6a,b** vorzeitig abgebrochen wird, lassen sich die Tricarbonyl- $M(CO)_3[P(C_7H_7)_2(\eta-C_7H_7)]$ ($M = Fe$ (**5a**), Ru (**5b**)) als Zwischenstufen anhand der IR- und NMR-Spektren (Tabelle 3) charakterisieren.

5.3. Isomerisierung von **6a,b** unter Bildung der Dicarbonyl- $M(CO)_2[P(C_7H_7)_2(\eta^4-C_7H_7)]$ (**7a,b**)

Die Umsetzung wurde zwecks einfacher Reaktionskontrolle im NMR-Röhrchen durchgeführt. Es wurden konzentrierte Lösungen von 0.25 mmol Edukt (104 mg **6a** bzw. 115 mg (**6b**)) in jeweils 1 ml C₆D₆ mehrere Stunden bei 50°C (**6a**, 6 h) bzw. 70°C (**6b**, 8 h) gehalten. Die Isomerisierung verläuft quantitativ.

$Fe(CO)_2[P(C_7H_7)_2(\eta^4-C_7H_7)]$ (**7a**), oranger Feststoff, Zers. oberhalb 160°C, Ausbeute 92 mg (88%).

$Ru(CO)_2[P(C_7H_7)_2(\eta^4-C_7H_7)]$ (**7b**), oranger Feststoff, Zers. oberhalb 160°C, Ausbeute 100 mg (87%).

5.4. Röntgenstrukturanalyse von $Fe(CO)_2[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)_2]$ (**6a**)

Kristall: C₂₃H₂₁FeO₂P, Molmasse 416.2, Dichte 1.466 g cm⁻³, oranges Plättchen mit den Dimensionen 0.30 × 0.30 × 0.08 mm³. Raumgruppe $P2_1/n$, monoklin, $Z = 4$, mit den Gitterparametern $a = 852.0(2)$, $b = 1691.6(2)$, $c = 1330.3(2)$ pm, $\beta = 100.50(2)^\circ$; $V = 1885.2(6) \times 10^{-6}$ pm³. Der Absorptionskoeffizient betrug 0.900 mm⁻¹.

Datensammlung: Siemens P4 Diffraktometer mit Mo–K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm, Graphitmonochromator). Bei $T = 173$ K wurden 5417 Reflexe mittels ω -scan im 2θ -Bereich von 3 bis 55° gemessen; davon waren 4112 symmetrieunabhängig ($R_{int} = 1.39\%$) und beobachtet [$F > 0.0\sigma(F)$]. Im Abstand von jeweils 100 Reflexen wurde die Stabilität des Primärstrahls anhand von 2 Standardreflexen überprüft. Neben Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurde eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von Ψ -scans durchgeführt. Die min./max. Transmissionsfaktoren ergaben sich zu 0.7132/0.9127.

Strukturlösung und -verfeinerung: Direkte Methoden (Siemens SHELXTL PLUS). Die Verfeinerung für 245 Parameter konvergierte bei den Werten $R = 0.0439$ und $wR = 0.0268$ [$w^{-1} = \sigma^2(F)$]. Die max./min. Restelektronendichte betrug 0.43/–0.39 × 10⁻⁶ e pm⁻³.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-408756 angefordert werden.

Acknowledgements

Wir danken Herrn Professor Dr B. Wrackmeyer für anregende Diskussionen und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

References

- [1] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 545 (1997) 267.
- [2] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 502 (1995) C1.
- [3] C.A. McAuliffe, Phosphorus, arsenic, antimony and bismuth ligands, in: G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 2, Pergamon, Oxford, 1987, pp. 989–1066.
- [4] O. Gonzalez-Blanco, V. Branchadell, *Organometallics* 16 (1997) 5556.
- [5] C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 83 (1971) 250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 261.
- [6] A.R. Luxmore, M.R. Truter, *Proc. Chem. Soc.* (1961) 466; *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 1117.
- [7] C. Pedone, A. Sirigu, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 759; (vgl. *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2614).
- [8] D. Bright, O.S. Mills, *J. Chem. Soc. A* (1971) 1979.
- [9] M.I. Davis, C.S. Speed, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 401.
- [10] B. Beagley, D.G. Schmidling, D.W.J. Cruickshank, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 1499.
- [11] M.A. Bennett, G.B. Robertson, I.B. Tomkins, P.O. Whimp, *Chem. Commun.* (1971) 341.
- [12] C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 22 (1970) 697.
- [13] F.A. Cotton, P. Lahuerta, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 116.
- [14] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620 (1994) 2108.
- [15] G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, *Inorg. Synth.* 27 (1990) 243.
- [16] H.J. Dauben, Jr., L.R. Honnen, K.M. Harmon, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1442 vgl. M.J.S. Dewar, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* (1956) 2026.
- [17] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 3, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, 1981, pp. 1827–1828.
- [18] M.I. Bruce, unveröffentlicht, vgl. C.R. Eady, P.F. Jackson, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.C. Malatesta, M. McPartlin, W.J.H. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 383.
- [19] B.F. Johnson, J. Lewis, M.V. Twigg, *J. Organomet. Chem.* 67 (1974) C75.