

Diese Befunde machen erneut deutlich, daß bei Carbodiphosphoranen die Elektronenverteilung und Struktur^[5,7] am besten wie in Formel 1 ausgedrückt wird.

Die Selen-Addition kann mit $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ebenfalls rückgängig gemacht werden. Methylierung von 4 mit $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{F}$ ergibt 5.

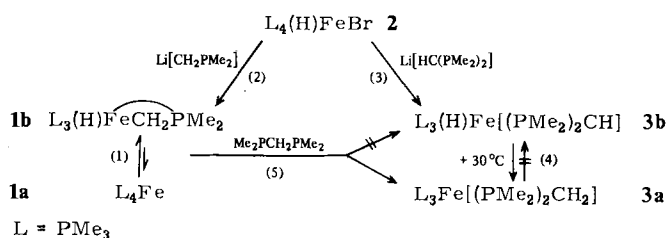
Eingegangen am 4. Januar 1982 [Z 65]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 590–605

- [3] H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27 (1979) 620.
[4] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 349; *ACS Symp. Ser.* 171 (1981) 25.
[5] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 617; G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8001.
[6] C. Matz, R. Mattes, *Z. Naturforsch. B* 33 (1981) 461.
[7] U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3070; E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, *ibid.* 110 (1977) 3508; H. Schmidbaur, G. Haßberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem.* 91 (1979) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 408; H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *ibid.* 92 (1980) 557 bzw. 19 (1980) 555.

Ein Pentakis(phosphan)eisen(0)-Komplex durch reduktive Eliminierung**

Von Hans Heinz Karsch*

Frühere Untersuchungen^[1a,c] zur Komplexbildung im System Trimethylphosphan-Eisen(0) ergaben, daß eine spontane C—H-Spaltung zu einem Gleichgewicht (1) der Fe^0 - bzw. Fe^{II} -Komplexe 1a und 1b führt. Diese Reaktion verläuft zumindest in Gegenwart von überschüssigem Phosphan intramolekular^[1a]. Das Gleichgewicht (1) begünstigt in Lösung weitgehend 1b, im festen Zustand liegt nur 1b vor. Wir fanden jetzt, daß sich 1 auch nach Weg (2), aus dem Fe^{II} -Komplex 2^[1b], herstellen läßt.



Analog kann $[(\text{D}_3\text{C})_3\text{P}]_4\text{Fe}(\text{D})\text{I}$ 2^[2a] bei -30°C in Et_2O zu $[(\text{D}_3\text{C})_3\text{P}]_4(\text{D})\text{FeCH}_2\text{PMe}_2$ 1' umgesetzt werden. Dessen IR-Spektrum (Nujol-Lösung, 20°C) weist zunächst nur eine $\nu(\text{Fe}—\text{D})$ -, nach ca. 30 min aber auch eine $\nu(\text{Fe}—\text{H})$ -Bande^[1a] mit rasch zunehmender Intensität infolge Austausches entsprechend Gl. (1) auf. Somit wird erstmals ein solches „Cyclometallierungsgleichgewicht“ als intramolekularer Prozeß bewiesen.

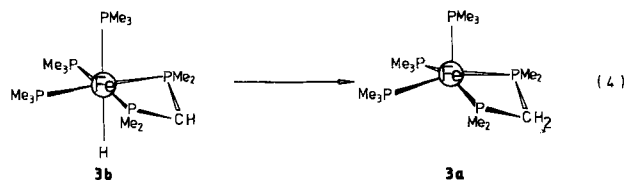
Darüber hinaus eignet sich 1 in Kombination mit $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ als ideales Modellsystem, um verschiedene Einflüsse auf derartige Cyclometallierungsreaktionen zu untersuchen.

Mit Lithium-bis(dimethylphosphino)methanid reagiert 2 nach Weg (3) zum Pentakis(phosphan)eisen(II)-Komplex 3b^[2b], der im Gegensatz zu 1b instabil ist; er lagert sich (rasch beim Erwärmen) irreversibel in 3a^[2c] um. Eine

solche reduktive Eliminierung mit dem zusätzlichen Merkmal, daß ein nicht direkt an das Metall gebundenes Atom (d. h. der Methanidkohlenstoff) den austretenden Liganden übernimmt, ist bisher nicht bekannt. Die umgekehrte Reaktion, nämlich die Metallierung von komplexiertem Methylenbis(diorganophosphan), kennt man hingegen gut^[3]. Anders als bei 1 ist bei 3 der Fe^0 -Komplex bevorzugt (dessen Anteil aber auch im Falle von 1 bei Temperaturerhöhung zunimmt). Da nach



PMe_3 weniger acid als $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ ist, wird deutlich, daß nicht der acide Charakter (Stabilität des Anions) für eine C—H-Spaltung entscheidend ist, sondern der – z. B. bei 1a (vgl. [3]) – koordinativ ungesättigte Charakter. $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ hat einen geringeren Raumbedarf als zwei PMe_3 -Liganden und ist deshalb für die koordinative Ab-sättigung wirksamer (elektronische Einflüsse sind nach IR-Studien an entsprechenden Komplexen $\text{L}_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ nicht ausschlaggebend). Die bisher einzigen Pentakis(organophosphan)eisen(0)-Komplexe haben zwei (ebenfalls sterisch günstige) $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ -Liganden^[4]. Also ist 3a, das auch nach Weg (5) zugänglich ist, der erste derartige Komplex mit drei einzähligen Organophosphanliganden. Der in Lösung (-90°C) fluktuierende Komplex hat



im Kristall quadratisch-pyramidale Struktur^[5], was ihn ebenfalls im Vergleich zu anderen P_5Fe^0 -Komplexen^[1a,c] auszeichnet und möglicherweise die Umlagerung (4) erleichtert.

Eingegangen am 10. August 1981 [Z 66a]

- [1] a) H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2200; b) H. H. Karsch, *ibid.* 110 (1977) 2222; c) T. V. Harris, J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6966.
[2] a) Aus $[(\text{D}_3\text{C})_3\text{P}]_4\text{Fe}$ und DCl/NaI in Tetrahydrofuran (vgl. [1a,b]): dunkelrote Kristalle, $\nu(\text{Fe}—\text{D})$ 1291 cm^{-1} ; – b) gelbe Kristalle, Zers. $> 65^\circ\text{C}$, $\nu(\text{Fe}—\text{H})$ 1845 cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C): $\delta\text{FeH} = -12.4$ d x quin [$\nu(\text{P}—\text{FeH}) = 59$, $^1\text{H-NMR}$ ($\text{PFeH}) = 26$ Hz]; – c) dunkelrote Kristalle, Zers. $> 83^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C): $\delta\text{PCH}_3 = +1.25$ „t“ ($N = 7.8$) und 1.19 „m“ ($N = 5.0$), $\delta\text{PCH}_2 = +2.68$ t x q (11.7 und 1.0), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta\text{P} = -22.20$ q, +13.32 t (18.3 Hz).
[3] H. H. Karsch, *Angew. Chem.* 94 (1982) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 4, zit. Lit.
[4] C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1742.
[5] Den Zellparametern (tetragonal, Laue-Gruppe 4, $a = b = 796$, $c = 920$ pm, $Z = 1$, keine systematischen Auslöschungen) ist zu entnehmen, daß das Fe-Atom auf einer vierzähligen Drehachse lokalisiert ist; dies setzt eine Fehlordnung der Liganden voraus: U. Schubert, persönliche Mitteilung.

Ringverengung 6 → 5/3 durch oxidative Addition zu einem Ferrabicyclus mit neuartigen Strukturelementen**

Von Hans Heinz Karsch* und Dietmar Neugebauer

Cyclometallierungsreaktionen mit Ringverengungen des Typs (1) sind unseres Wissens bisher nicht bekannt.

[*] Dr. H. H. Karsch
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Dr. H. H. Karsch, Dr. D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.