

# d<sup>8</sup>-Eisennitrosylhydride

Monika Jänicke, Hans-Ulrich Hund und Heinz Berke\*

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich,  
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Eingegangen am 24. September 1990

**Key Words:** Transition metal hydrides / Oxidative addition reaction / Nitrosyl compounds / Iron complexes

## d<sup>8</sup> Iron Nitrosylhydride Complexes

The nitrogen complex  $[(OC)_2(Et_3P)_2Fe]_2N_2$  (**1**) reacts with carboxylic acids to form the complexes  $(OC)_2(Et_3P)_2Fe(H)OC(O)R$  [R = 4-methoxyphenyl, **2a**; R = 2,4-dimethoxyphenyl, **2b**; R = 2,4,6-trimethoxyphenyl, **2c**; R = Ph, **2d**; R = CF<sub>3</sub>, **2e**]. Treatment of **2** with N-methyl-N-nitroso-p-tolylsulfonamide produces the nitrosylcarboxylato complexes  $(OC)(ON)-(Et_3P)_2FeOC(O)R$  (**3a–d**) in addition to the side product  $Fe(NO)_2(PEt_3)_2$  (**4**) except for **2e** which forms **4** exclusively. Reaction of **3** with LiAlH<sub>4</sub> yields the hydridonitrosyliron com-

plex  $(OC)(ON)(Et_3P)_2FeH$  (**5a**). A different synthetic route to the phosphorus donor-substituted iron hydride complexes involves starting material  $(OC)_2(L)_2FeCl_2$  [L = PEt<sub>3</sub>, **6a**; L = PMe<sub>3</sub>, **6b**; L = P(O*i*Pr)<sub>3</sub>, **6c**]. Compounds **6** react with *t*BuLi and NOBF<sub>4</sub> to form  $(OC)(ON)L_2FeCl$  (**7**). Subsequent treatment with NaBH<sub>4</sub> gives  $(OC)(ON)(L)_2FeH$  [L = PEt<sub>3</sub>, **5a**; L = PMe<sub>3</sub>, **5b**; L = P(O*i*Pr)<sub>3</sub>, **5c**]. The structures of **5b** and **7a** are determined by X-ray crystallography.

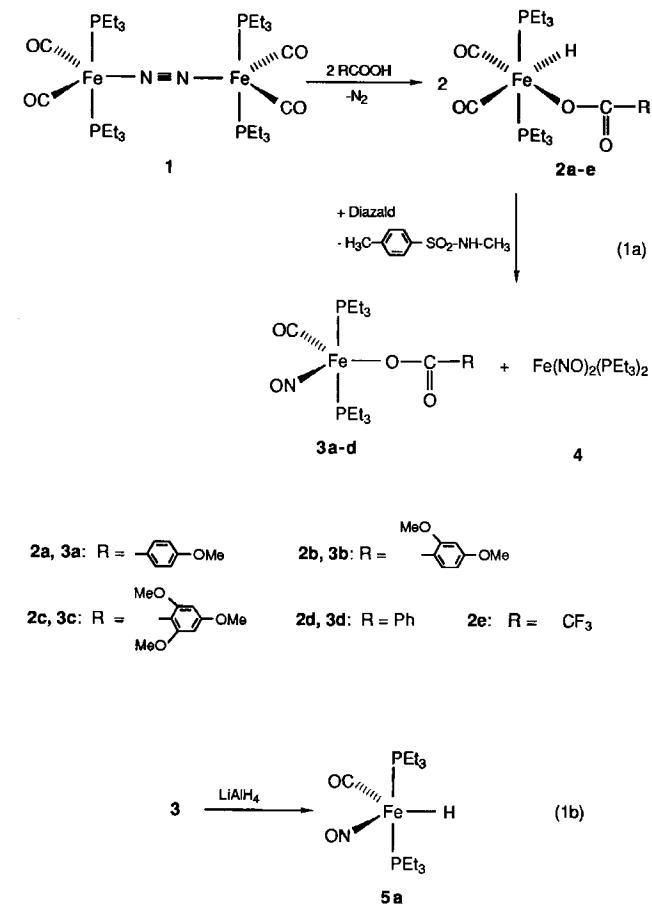
In früheren Arbeiten<sup>1,2)</sup> konnten wir in Wolframkomplexen einen aktivierenden Einfluß von Nitrosylliganden auf die Reaktivität einer W–H-Bindung belegen. Um diese Aussage weiter zu untermauern, sollten auch Eisennitrosylhydrid-Verbindungen untersucht werden. Hierfür war zunächst der synthetische Zugang zu  $(ON)(OC)L_2FeH$ -Systemen (L = Phosphordonor) zu entwickeln, worüber in dieser Arbeit berichtet wird.

## Resultate und Diskussion

Die Syntheseroute nach Roustan et al.<sup>3)</sup> für eine Verbindung des allgemeinen Typs  $(ON)(OC)L_2FeH$  (L = Phosphordonor) ist alleine auf L = Triphenylphosphoran beschränkt. In Anlehnung an eine frühere Arbeit<sup>4)</sup> wird nun ein neuer Weg zu dem System Carbonylhydridonitrosylbis(triethylphosphoran)eisen (**5a**) beschritten. Nach Gl. (1) setzt man den  $\mu$ -Distickstoffkomplex **1** in Ether zunächst mit Arencarbonsäure bzw. Trifluoressigsäure in einer oxidativen Additionsreaktion um. Unter Freisetzung von Stickstoff werden Dicarbonylcarboxylatohydridobis(triethylphosphoran)eisen-Verbindungen (**2**) gebildet.

Zur Optimierung der Ausbeuten an den gelben bis roten Zwischenprodukten **2** wurden unterschiedlich substituierte Arencarbonsäuren eingesetzt. Es scheint, daß der Substituenteneinfluß auf die Ausbeuten offensichtlich nicht mit dem  $pK_{\text{a}}$ -Wert der eingesetzten Carbonsäure korreliert. Die besten Ausbeuten werden für **2a** erzielt, vermutlich auch aufgrund einer einfachen Isolierungsprozedur. Aus einer anschließenden Umsetzung von **2** mit N-Methyl-N-nitroso-p-toluulsulfonsäureamid (Diazald) entstehen die Carboxylatokomplexe **3a–d** und als Nebenprodukt Dinitrosylbis(triethylphosphoran)eisen (**4**) [Gl. (1a)]. Nur die Verbindung **3d** wurde isoliert und eindeutig charakterisiert. Eine Isolierung der Derivate **3a–c** schien in bezug auf die Zielsetzung der

Herstellung von Carbonylhydridonitrosylbis(triethylphosphoran)eisen (**5a**) nicht erforderlich. Die Umsetzungen von **3a–d** mit LiAlH<sub>4</sub> in Ether bei tiefen Temperaturen führen zu dem Komplex **5a** in stark variierenden Ausbeuten, be-



zogen auf **2a** [Gl. (1b)]. Die günstigste Ausbeute von **5a** (55%) läßt sich ausgehend von **2a** erzielen, weil einerseits nur geringere Mengen **4** entstehen und andererseits die Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  ebenfalls optimal verläuft. Ausgehend von **2e** wird bereits die benötigte Zwischenstufe **3e** nicht erhalten; hier entsteht bei der Umsetzung mit Diazald ausschließlich **4**.

Der Aufbau der pseudooktaedrischen Verbindungen **2** kann eindeutig aus den spektroskopischen Daten und im Vergleich mit Verbindung **2d** abgeleitet werden, von der bereits früher eine Röntgenstrukturanalyse<sup>4)</sup> angefertigt wurde. Die IR-Spektren sind im 5- $\mu$ -Bereich durch zwei  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und eine  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande charakterisiert (vgl. Tab. 1). Die dadurch belegte *cis*-Ständigkeit der Carbonylliganden geht vor allem auch aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren hervor. Es treten jeweils zwei Tripletts-Resonanzen im Bereich um  $\delta = 216$  auf, die zwei chemisch verschiedenen Carbonylliganden zugeordnet werden. Die Resonanz für das jeweilige  $\text{C}_{\text{Carboxylat}}$ -Atom der Komplexe **2a-d** erscheint erwartungsgemäß um  $\delta = 170$  (vgl. Tab. 2). Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren läßt sich entnehmen, daß das Signal des an das Eisen gebundenen Protons praktisch unabhängig vom Carboxylatsubstituenten bei ca.  $\delta = -5.3$  auftritt. In Analogie zu dem bekannten  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ -Derivat<sup>5)</sup> konnte der Aufbau von **4** aus den spektroskopischen Daten abgeleitet werden (vgl. Tab. 1 und 2).

Der in Gl. (1) beschriebene Syntheseweg für **5a** läßt sich nicht ohne weiteres auf die Darstellung anderer Phosphor-

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR- ( $\text{CDCl}_3$ ) und IR-Daten (Hexan) der Verbindungen **2a-c,e, 3d** und **4**

Verbin- dung	$\delta$ (Gruppierung)	$J_{\text{P},\text{H}} [\text{Hz}]$ (Mult.)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}), \nu(\text{NO}),$ $\nu(\text{C}=\text{O}) [\text{cm}^{-1}]$ (Intensität)
<b>2a</b>	6.77, 7.70 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ) 3.73 ( $\text{OCH}_3$ ) 1.69 (6 $\text{CH}_2$ ) 1.09 (6 $\text{CH}_3$ ) -5.36 (Fe-H)	(AA'BB') (s) 3.7 (sept) 7.5 (quin) 52.3 (t)	2011, 1939 (s) 1618 (w,br)
<b>2b</b>	7.48 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ) 8.8 6.35-6.30 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ) 3.75 ( $\text{OCH}_3$ ) 3.72 ( $\text{OCH}_3$ ) 1.76 (6 $\text{CH}_2$ ) 1.13 (6 $\text{CH}_3$ ) -5.33 (Fe-H)	(d) (m) (s) (s) 3.6 (sept) 7.6 (quin) 52.1 (t)	2009, 1936 (s) 1615 (w,br)
<b>2c<sup>a)</sup></b>	5.97 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ) (s) 3.73 ( $\text{OCH}_3$ ) (s) 3.63 (2 $\text{OCH}_3$ ) (s) 1.84 (6 $\text{CH}_2$ ) 3.7 (sept) 1.15 (6 $\text{CH}_3$ ) 7.5 (quin) -5.33 (Fe-H) 52.8 (t)	(s) (s) (s) 3.7 (sept) 7.5 (quin) 52.8 (t)	2005, 1933 (s) 1609 (w,br)
<b>2e</b>	1.71 (6 $\text{CH}_2$ ) 1.14 (6 $\text{CH}_3$ ) -5.13 (Fe-H)	3.7 (sept) 7.6 (quin) 51.8 (t)	2018, 1947 (s) 1693 (w,br)
<b>3d</b>	8.0-7.4 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ) 1.85 (6 $\text{CH}_2$ ) 1.13 (6 $\text{CH}_3$ )	(m) 3.8 (sept) 7.7 (quin)	1909 (s) 1707 (s) 1605 (w,br)
<b>4</b>	1.65 (6 $\text{CH}_2$ ) 1.07 (6 $\text{CH}_3$ )	7.6 (quin) 7.6 (quin)	1713 (s) 1671 (s)

<sup>a)</sup> IR in Ether gemessen.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2a-c,e, 3d** und **4** ( $\text{CDCl}_3$ )

Verbin- dung	$\delta$ (Gruppierung)	$J_{\text{P},\text{F-C}} [\text{Hz}]$ (Mult.)	$\delta$ rel. zu $\text{H}_3\text{PO}_4$	
<b>2a</b>	216.64 212.28 172.32 160.84 130.91 128.94 112.54 55.09 17.87 7.31	(C $\equiv$ O) (C $\equiv$ O) (C=O) (C $\equiv$ O) (s) 159.17 132.79 119.40 102.47 97.91 55.25 54.96 17.55 7.18	25.1 11.3 (t) (s) 13.0 (t) (s)	55.96
<b>2b</b>	216.66 211.85 171.72 161.06 159.17 132.79 119.40 102.47 97.91 55.25 54.96 17.55 7.18	(C=O) (C $\equiv$ O) (C=O) (C $\equiv$ O) (s) 156.19 112.19 89.34 55.10 54.84 17.02 7.29	25.3 (t) 11.8 (t) (s) 12.8 (t) (s)	55.0
<b>2c</b>	217.45 212.12 172.68 159.49 156.19 112.19 89.34 55.10 54.84 17.02 7.29	(C $\equiv$ O) (C $\equiv$ O) (C=O) (C $\equiv$ O) (s) 156.19 112.19 89.34 55.10 54.84 17.02 7.29	25.8 (t) 25.6 (t) (s) 13.1 (t) (s)	54.5
<b>2e</b>	216.15 210.39 162.96 115.29 18.32 7.25	(C $\equiv$ O) (C $\equiv$ O) (C=O) (CF <sub>3</sub> ) (6 $\text{CH}_2$ ) (6 $\text{CH}_3$ )	25.9 (t) 11.1 (t) 35.8 (q) 292.2 (q) 13.1 (t) (s)	53.9
<b>3d</b>	219.75 171.86 137.47 130.08 129.54 127.86 17.26 7.51	(C $\equiv$ O) (C=O) (C $\equiv$ O) (s) 130.08 129.54 127.86 (6 $\text{CH}_2$ ) (6 $\text{CH}_3$ )	38.8 (t) (s) 12.4 (t) (s)	53.2
<b>4</b>	17.51 7.60	(6 $\text{CH}_2$ ) (6 $\text{CH}_3$ )	13.9 (t) (s)	48.0

donor-substituierter Eisennitrosylhydride übertragen. Deshalb wurde nach einer weiteren Syntheseroute gesucht, die dann auch durch einen Ablauf nach Gl. (2) realisiert werden konnte.

Ausgehend von den leicht zugänglichen Dicarbonyldichlorobis(phosphordonor)eisen-Verbindungen **6**<sup>6)</sup> werden in einem Eintopsyntheseverfahren durch sukzessive Umsetzung mit *tert*-Butyllithium in Ether bei  $-80^\circ\text{C}$  und anschließende Behandlung mit Nitrosyltetrafluoroborat bei Raumtemperatur die Carbonylchloronitrosylbis(phosphordonor)eisen-Komplexe **7** kristallin erhalten. Die Umsetzung dieser rotbraunen Komplexe mit  $\text{NaBH}_4$  in Ethanol führt

<sup>d8</sup>-Eisennitrosylhydride

zu den Zielverbindungen  $(OC)(ON)L_2FeH$  ( $L$  = Phosphor-donor) **5**.

Tab. 3.  $^1H$ -NMR- ( $CDCl_3$ ) und IR-Daten (Hexan) der Verbindungen **5** und **7**

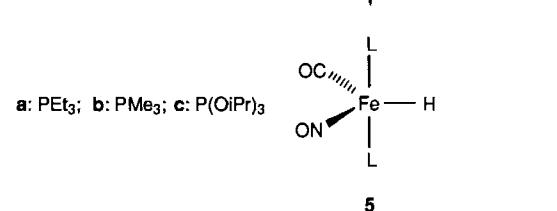
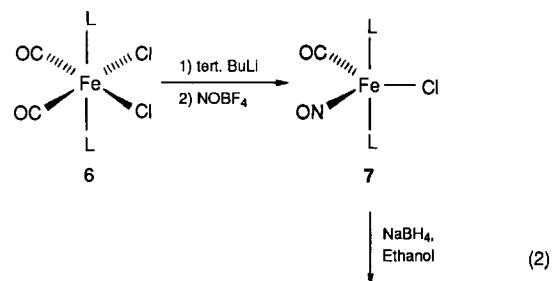
Verbindung	$\delta$ (Gruppierung)	$J_{P,H}$ [Hz] (Mult.)	$\nu(C\equiv O)$ bzw. $\nu(NO)$ [ $cm^{-1}$ ] (Intensität)
<b>5a</b>	4.58 (6 OCH) 1.26 (6 CH <sub>3</sub> ) 1.24 (6 CH <sub>3</sub> ) -6.65 (Fe-H)	(m) 6.1 (d) 6.1 (d) 58.6 (t)	1939 (s) 1709 (s)
<b>5b</b>	1.63 (6 CH <sub>3</sub> ) -6.04 (Fe-H)	4.3 (t) 81.4 (t)	1905 (s) 1683 (s)
<b>5c</b>	1.81 (6 CH <sub>2</sub> ) 1.10 (6 CH <sub>3</sub> ) -6.70 (Fe-H)	4.8 (sept) 7.3 (quin) 75.5 (t)	1900 (s) 1693 (s)
<b>7a</b>	4.84 (6 OCH) 1.31 (6 CH <sub>3</sub> ) 1.28 (6 CH <sub>3</sub> )	(m) 5.9 (d) 5.9 (d)	1949 (s) 1719 (s)
<b>7b</b>	1.62 (6 CH <sub>3</sub> )	4.8 (t)	1917 (s) 1687 (s)
<b>7c</b>	2.0 (6 CH <sub>2</sub> ) 1.12 (6 CH <sub>3</sub> )	3.3 (sept) 7.8 (quin)	1909 (s) 1678 (s)

Tab. 4.  $^{13}C\{^1H\}$ - und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **5** und **7** ( $CDCl_3$ )

Verbindung	$\delta$ (Gruppierung)	$J_{P,F,C}$ [Hz] (Mult.)	$\delta$ rel. zu $H_3PO_4$
<b>5a</b>	220.0 (C=O) 69.66 (6 OCH) 23.64 (12 CH <sub>3</sub> )	33.1 (t) (s) (s)	176.2
<b>5b</b>	223.48 (C=O) 23.32 (6 CH <sub>3</sub> )	24.8 (t) 16.0 (t)	70.2
<b>5c</b>	223.48 (C=O) 23.65 (6 CH <sub>2</sub> ) 8.03 (6 CH <sub>3</sub> )	22.3 (t) 14.7 (t) (s)	70.0
<b>7a</b>	216.70 (C=O) 71.10 (6 OCH) 23.52 (12 CH <sub>3</sub> )	53.7 (t) (s) (s)	143.7
<b>7b</b>	217.92 (C=O) 15.37 (12 CH <sub>3</sub> )	39.2 (t) 15.3 (t)	26.3
<b>7c</b>	219.62 (C=O) 17.31 (6 CH <sub>2</sub> ) 7.70 (6 CH <sub>3</sub> )	38.1 (t) 13.3 (t) (s)	54.0

Tab. 5. Zelldaten der Verbindungen **5b** und **7a**

Raumgruppe	<b>5b:</b>	<b>7a:</b>
a	Pnma 9.437(2) Å	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 7.416(2) Å
b	11.457(3) Å	12.296(4) Å
c	12.438(2) Å	21.282(6) Å
V	1344.9(5) Å <sup>3</sup>	1940.6(9) Å <sup>3</sup>
Z	4	4
$\rho$	1.319 g cm <sup>-3</sup>	1.320 g cm <sup>-3</sup>
$\mu$	13.31 cm <sup>-1</sup>	10.78 cm <sup>-1</sup>
F <sub>000</sub>	560	816



Die trigonalbipyramidal gebauten Komplexe **5** und **7** wurden exemplarisch an **5b** und **7a** durch eine Röntgenstrukturuntersuchung charakterisiert. Die spektroskopischen Daten aller Verbindungen **5** und **7** (vgl. Tab. 3 und 4) stehen dabei im Einklang mit der ermittelten Struktur von **5b** und **7a**. Charakteristisch für die Verbindungen **5** sind die durch eine Phosphor-Kopplung zum Triplet aufgespaltenen Resonanzen des metallgebundenen Wasserstoffatoms, die ungefähr bei  $\delta = -6.5$  erscheinen. In den IR-Spektren der Verbindungen **5** konnte keine Eisenhydridschwingung  $\nu(Fe-H)$  zugeordnet werden. Es ist zu vermuten, daß diese durch die  $\nu(C\equiv O)$ -Bande verdeckt ist.

#### Strukturbestimmung von Carbonylhydridonitrosylbis(trimethylphosphan)eisen (**5b**) und Carbonylchloronitrosylbis(triethylphosphan)eisen (**7a**)

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **5b** und **7a** sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Die Strukturbestimmungen von **5b** und **7a** ergeben eine verzerrt trigonalbipyramidal Koordination um das jeweilige Eisenzentrum. Abweichungen von einer idealen Geo-

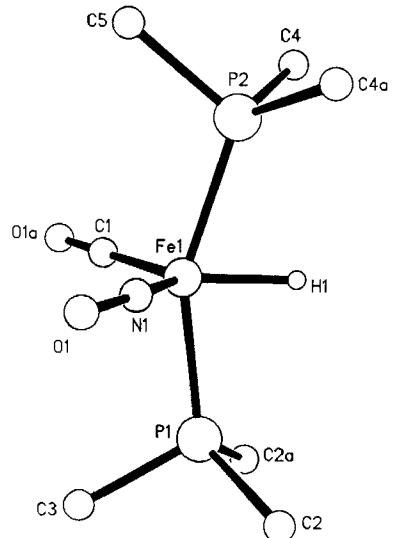
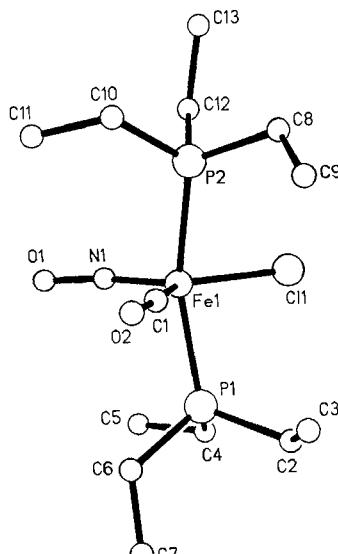


Abb. 1. Strukturmodell des Komplexes **5b**

Tab. 6. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der Verbindungen **5b** und **7a<sup>a)</sup>**

<b>5b:</b> Fe1-P1	2.180(1)	<b>7a:</b> Fe1-P1	2.267(1)
Fe1-P2	2.188(1)	Fe1-P2	2.247(2)
Fe1-C1	1.807(11)	Fe1-C1	1.727(5)
Fe1-H1	1.497(24)	Fe1-N1	1.682(4)
Fe1-N1	1.619(9)	Fe1-C11	2.349(2)
N1-O1	1.248(9)	C1-O2	1.146(7)
C1-O1a	1.052(11)	N1-O1	1.182(6)
(P-C)	1.815(4) <sup>b)</sup>	(P-C)	1.830(5) <sup>b)</sup>
		(C-C)	1.520(8) <sup>b)</sup>
P1-Fe1-P2	155.4(1)	P1-Fe1-P2	163.0(1)
P1-Fe1-N1	95.6(3)	Cl1-Fe1-P1	85.0(1)
P2-Fe1-N1	95.7(3)	Cl1-Fe1-P2	85.8(1)
P1-Fe1-H1	81.9(9)	Cl1-Fe1-N1	116.4(1)
P2-Fe1-H1	73.5(9)	Cl1-Fe1-C1	131.6(2)
N1-Fe1-H1	117.5(3)	P1-Fe1-N1	98.4(1)
P1-Fe1-C1	94.7(2)	P2-Fe1-N1	98.5(1)
P2-Fe1-C1	97.8(1)	P1-Fe1-C1	87.9(2)
N1-Fe1-C1	121.7(5)	P2-Fe1-C1	87.5(2)
H1-Fe1-C1	120.8(3)	Fe1-N1-O1	158.4(4)
Fe1-N1-O1	171.5(7)	Fe1-C1-O2	173.6(5)
Fe1-C1-O1a	178.8(9)	(Fe-P-C)	114.3(2) <sup>b)</sup>
(Fe-P-C)	114.5(2) <sup>b)</sup>	(P-C-C)	115.5(4) <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Die Atombezeichnungen entsprechen denen der Abb. 1 und 2. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen den Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. — <sup>b)</sup> Durchschnittswerte.

Abb. 2. Strukturmodell des Komplexes **7a**

metrie röhren in beiden Verbindungen einerseits von den verschiedenen Atomarten in der ersten Koordinationsphäre her, andererseits sind sie durch individuelle Effekte verursacht. So sind die *trans*-ständigen Phosphorliganden in **5** mit einem Winkel von 155.4° stark in Richtung auf den Hydridliganden geneigt (vgl. Abb. 1), vergleichbar mit  $(\text{OC})(\text{ON})(\text{PPh}_3)_2\text{FeH}$ <sup>3)</sup> entsprechend einer tetraedrischen Verzerrungskoordinate. Dies entspricht einer sehr allgemeinen Beobachtung im Bereich der Übergangsmetallhydrid-Verbindungen und ist sowohl sterisch als auch elektronisch verursacht<sup>7)</sup>.

Die trigonale Bipyramide **7a** erscheint in Richtung einer quadratischen Pyramide verzerrt, wobei die quadratische

Grundfläche durch die Atome Cl1, C1, P1, P2 aufgespannt wird (vgl. Abb. 2).

Die NO-Gruppierung stellt in dieser Sicht den apikalen Substituenten in Übereinstimmung mit zahlreichen vergleichbaren Strukturbestimmungen<sup>8)</sup> und theoretischen<sup>9)</sup> Untersuchungen dar. Der NO-Ligand zeigt in dieser Position eine starke Abwinkelung (vgl. Tab. 6) erwartungsgemäß in Richtung auf den Acceptorliganden CO<sup>9)</sup>.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter N<sub>2</sub>-Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert, während die Lösungsmittel für die Säulenchromatographie ohne vorherige Trocknung eingesetzt wurden. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM) Merck, chromatographische Aufarbeitung jeweils bei –30°C unter Schutzgas. — Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift erhalten und identifiziert:  $(\text{OC})_2\text{FcL}_2\text{Cl}_2$ <sup>6)</sup> [L = P(O*i*Pr)<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>] und  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2$ <sup>10)</sup>. — *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid (Diazald) ist bei der Firma Aldrich und Nitrosyltetrafluoroborat bei der Firma Merck erhältlich. — Bestrahlungen wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philipps HPK 125 in einem Fallfilm-Reaktor der Firma Normag durchgeführt. — Die spektroskopischen Daten wurden auf folgenden Geräten ermittelt: Varian-Gemini-200 (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR), Varian XL-200 (<sup>31</sup>P-NMR), Bio-Rad FTS-45 Spektrometer (IR), Finnigan/MAT 8320 (MS).

*μ*-Distickstoffbis[dicarbonylbis(triethylphosphan)]eisen (**1**): Eine Lösung von 5.0 g (13.3 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2$  in 300 ml Hexan wird in einem Photoreaktor unter Durchblasen eines schwachen Stickstoffstromes mit einer Quecksilberhochdrucklampe bei –20°C 2 h bestrahlt. Unter weiterer Bestrahlung über einen Zeitraum von 3 h hinweg wird die Temperatur langsam auf –70°C gesenkt. Dabei beginnt sich der Stickstoffkomplex **1** in Form eines gelben, mikrokristallinen Pulvers abzuscheiden. Die Bestrahlung wird weitere 2 h fortgesetzt. Danach dekantiert man von der ausgefallenen Verbindung **1**, die dann ohne weitere Reinigung direkt in der Bestrahlungsapparatur umgesetzt wird. Ausb. 2.6 g (54%).

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung des μ-Distickstoffkomplexes 1:* Der in der Bestrahlungsapparatur befindliche Komplex **1** wird dort bei –70°C mit einer etherischen Lösung des jeweiligen Reaktanden versetzt. Man läßt langsam aufwärmen und gießt die Reaktionslösung auf 5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sobald ein Farbumschlag (für **2a**–e nach grün und für **2e** nach braun) erfolgt ist. Diese Lösung wird ca. 15 min gerührt, über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgearbeitet. Bei den jeweils gelben Eluaten wird das Lösungsmittel vollständig im Hochvak. entfernt und der Rückstand von **2a**, **b**, **e** in Hexan und der von **2c** in Ether gelöst. Die Verbindungen **2** werden durch Abkühlen auf –30°C in kristalliner Form erhalten.

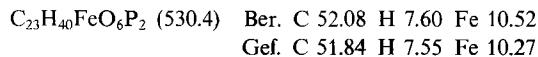
*Dicarbonylhydrido(4-methoxybenzoato)bis(triethylphosphan)eisen (**2a**):* Einwaage: 1.09 g (7.2 mmol) 4-Methoxybenzoësäure, Laufmittel Hexan/Ether (1:1), Ausb. 3.02 g (84%). — MS (FAB): *m/z* = 501 [MH<sup>+</sup>], 349 [MH<sup>+</sup> – OC(O)R], 321 [MH<sup>+</sup> – OC(O)R, CO], 293 [MH<sup>+</sup> – OC(O)R, 2 CO], 175 [MH<sup>+</sup> – OC(O)R, 2 CO, L], 119 [PEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{FeO}_5\text{P}_2$  (500.3) Ber. C 52.81 H 7.65 Fe 11.16

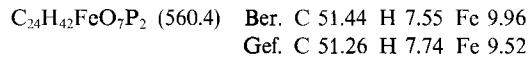
Gef. C 52.78 H 7.62 Fe 11.04

$d^8$ -Eisennitrosylhydride

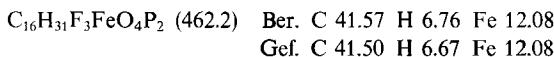
*Dicarbonyl(2,4-dimethoxybenzoato)hydridobis(triethylphosphan)eisen (2b):* Einwaage: 1.31 g (7.2 mmol) 2,4-Dimethoxybenzoäure, Laufmittel Ether, Ausb. 2.67 g (70%). — MS (70 eV):  $m/z = 349$  [ $M^+ - OC(O)R$ ], 321 [ $M^+ - OC(O)R, CO$ ], 293 [ $M^+ - OC(O)R, 2 CO$ ], 175 [ $M^+ - OC(O)R, 2 CO, L$ ], 292 [ $FeL_2$ ]<sup>+</sup>.



*Dicarbonylhydridobis(triethylphosphan)(2,4,6-trimethoxybenzoato)eisen (2c):* Einwaage: 1.52 g (7.2 mmol) 2,4,6-Trimethoxybenzoäure, Laufmittel Ether/Essigsäure-ethylester (1:1), Ausb. 2.56 g (64%). — MS (FAB):  $m/z = 561$  [ $MH^+$ ], 350 [ $MH^+ - OC(O)R$ ], 322 [ $MH^+ - OC(O)R, CO$ ], 294 [ $MH^+ - OC(O)R, 2 CO$ ], 176 [ $MH^+ - OC(O)R, 2 CO, L$ ], 292 [ $FeL_2$ ]<sup>+</sup>.



*Dicarbonylhydridobis(triethylphosphan)(trifluoracetato)eisen (2e):* Einwaage: 0.55 ml Trifluoressigsäure (7.2 mmol), Laufmittel Hexan/Ether (5:1), Ausb. 2.25 g (65%). — MS (70 eV):  $m/z = 462$  [ $M^+ - H$ ], 433 [ $M^+ - H, CO$ ], 405 [ $M^+ - H, 2 CO$ ], 292 [ $M^+ - H, 2 CO, OC(O)R$ ], 118 [ $PEt_3$ ]<sup>+</sup>.

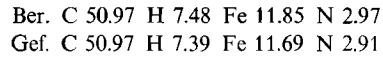


*Carbonylhydridonitrosylbis(triethylphosphan)eisen (5a) ausgehend von 2:* Der Eisenhydrid-Komplex ( $OC_2(PEt_3)_2Fe(H)OC(O)Ph$  (2d)) wurde entsprechend der Literaturvorschrift<sup>4)</sup> in modifizierter Weise, wie oben beschrieben, dargestellt. 2 mmol 2 (1.0 g 2a; 1.06 g 2b; 1.12 g 2c; 0.94 g 2d) werden in 100 ml Ether mit der äquimolaren Menge Diazald unter Röhren bei Raumtemp. versetzt. Die Reaktion ist ausgehend von 2a–c nach 3.5 h und von 2d nach 8 h beendet. Neben den Verbindungen 3 bildet sich zu einem geringen Anteil 4. Die in allen Fällen dunkelrote Lösung wird über Kieselgur filtriert und ohne weitere Reinigung unter Annahme von ca. 55% Ausbeute an 3 mit einem zweifachen Überschuss an LiAlH<sub>4</sub> bei –60°C versetzt. Man lässt langsam unter Röhren auf 0°C aufwärmen, filtriert über Kieselgur und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Hochvak. vollständig. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgearbeitet. Mit Hexan/Ether (12:1) wird eine gelbe Zone eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Lösen des Rückstandes in Hexan durch Abkühlen auf –80°C kristallin erhalten wird. Die Kristalle der Verbindung 5a schmelzen bei –20°C, die Verbindung ist jedoch raumtemperaturstabil. Ausb. 50–55%. — IR (Ether):  $\nu(C\equiv O)$ ,  $\nu(NO)$  [cm<sup>–1</sup>] 3a: 1896, 1681; 3b: 1905, 1676; 3c: 1908, 1675.

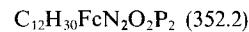
Exemplarisch wurde 3d isoliert:

*Benzotocarbonylnitrosylbis(triethylphosphan)eisen (3d):* Nach obigem Ansatz wurde 2d mit Diazald in Ether umgesetzt. Nachdem 8 h bei Raumtemp. gerührt wurde, wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Hochvak. vollständig entfernt. Chromatographie an Kieselgur liefert mit Hexan/Ether (10:1) eine rotbraune Zone mit 4, die nach Abkühlen in Hexan auf –30°C in Form rotbrauner Nadeln erhalten werden kann. Mit Hexan/Ether (1:1) wird eine rote Zone mit 3d eluiert, das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Lösen des Rückstandes in Hexan sowie Abkühlen auf –30°C kristallin erhalten wird.

**3d:** Ausb. 0.52 g (55%). — MS (70 eV):  $m/z = 350$  [ $M^+ - OC(O)Ph$ ], 322 [ $M^+ - OC(O)Ph, CO$ ], 292 [ $M^+ - OC(O)Ph, CO, NO$ ], 174 [ $M^+ - OC(O)Ph, CO, NO, L$ ], 322 [ $FeNOL_2$ ]<sup>+</sup>.



**4:** Ausb. 0.13 g (18%). — MS (70 eV):  $m/z = 352$  [ $M^+$ ], 322 [ $M^+ - NO$ ], 292 [ $M^+ - 2 NO$ ], 174 [ $M^+ - 2 NO, L$ ], 322 [ $FeNOL_2$ ]<sup>+</sup>.



Ber. C 40.80 H 8.56 Fe 15.81 N 7.93

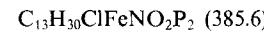
Gef. C 40.89 H 8.42 Fe 15.70 N 7.87

*Dinitrosylbis(triethylphosphan)eisen (4):* 0.5 g (1 mmol) 3e werden mit 0.21 g (1 mmol) Diazald in 150 ml Toluol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird anschließend filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Chromatographie an Kieselgur liefert mit Hexan/Ether (10:1) eine rotbraune Zone mit 4. Durch Abkühlen in Hexan auf –30°C wird 4 kristallin erhalten, Ausb. 0.24 g (68%).

*Carbonylchloronitrosylbis(triethylphosphan)eisen (7a), Carbonylchloronitrosylbis(trimethylphosphan)eisen (7b) und Carbonylchloronitrosylbis(triisopropylphosphit)eisen (7c):* Bei –80°C wird eine etherische Lösung von 1.0 g (2.38 mmol) 6a mit 5.9 ml (1.4 M in 1 l Hexan) tBuLi versetzt. Nachdem 1 h bei dieser Temperatur gerührt wurde, wird die äquimolare Menge NOBF<sub>4</sub> (0.28 g; 2.38 mmol) zugegeben. Man lässt auf Raumtemp. erwärmen und röhrt zur Vervollständigung der Reaktion weitere 3 h. Nach Filtration der Reaktionslösung über Kieselgur wird das Lösungsmittel vollständig i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet. Mit Hexan/Dichlormethan (1:1) eluiert man eine rote Zone, die nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Lösen des Rückstandes in Hexan durch Abkühlen auf –30°C kristallin erhalten wird.

Die Verbindungen 7b und 7c erhält man analog, wenn man 1.0 g (2.5 mmol) 6b mit 6.2 ml tBuLi und 0.29 g (2.5 mmol) NOBF<sub>4</sub> bzw. 1.0 g (1.66 mmol) 6c mit 4.1 ml tBuLi und 0.19 g (1.66 mmol) NOBF<sub>4</sub> umsetzt. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung wird 7b mit Hexan/Dichlormethan (1:2) und 7c mit Hexan/Dichlormethan (1:1) als jeweils rote Zone eluiert. Durch Abkühlen in Ether bzw. Hexan auf –30°C werden die beiden Verbindungen kristallin erhalten.

**7a:** Ausb. 0.39 g (53%). — MS (70 eV):  $m/z = 357$  [ $M^+ - CO$ ], 327 [ $M^+ - CO, NO$ ], 209 [ $M^+ - CO, NO, L$ ], 327 [ $FeClL_2$ ]<sup>+</sup>.



Ber. C 40.49 H 7.84 Fe 14.48 N 3.63

Gef. C 40.31 H 7.79 Fe 15.01 N 3.60

**7b:** Ausb. 0.38 g (51%). — MS (70 eV):  $m/z = 301$  [ $M^+$ ], 273 [ $M^+ - CO$ ], 243 [ $M^+ - CO, NO$ ], 167 [ $M^+ - CO, NO, L$ ], 91 [ $FeCl$ ]<sup>+</sup>.



Ber. C 27.89 H 6.02 Fe 18.52 N 4.64

Gef. C 27.83 H 6.06 Fe 19.01 N 4.59

**7c:** Ausb. 0.45 g (48%). — MS (70 eV):  $m/z = 565$  [ $M^+$ ], 537 [ $M^+ - CO$ ], 507 [ $M^+ - CO, NO$ ], 299 [ $FeClL$ ]<sup>+</sup>.



Ber. C 40.33 H 7.48 Fe 9.87 N 2.47

Gef. C 40.61 H 7.41 Fe 10.29 N 2.50

*Carbonylhydridonitrosylbis(phosphordonor)eisen-Komplexe 5*

*Phosphordonor = Triethylphosphan (5a):* 0.30 g (0.78 mmol) 7a werden bei –60°C in 100 ml Ethanol mit einem dreifachen Überschuss an NaBH<sub>4</sub> (0.09 g; 2.34 mmol) versetzt. Man lässt auf 0°C erwärmen und entfernt dann das Lösungsmittel vollständig. Durch Extraktion des Rückstandes mit Hexan und Abkühlen auf –80°C wird 5a kristallin erhalten. Die Kristalle schmelzen jedoch bei –20°C. Ausb. 0.16 g (60%). — MS (70 eV):  $m/z = 351$  [ $M^+$ ], 323

$[M^+ - CO]$ , 293 [ $M^+ - CO, NO]$ , 175 [ $M^+ - CO, NO, L]$ , 293 [ $FeHL_2]^+$ .



Ber. C 44.46 H 8.89 Fe 15.90 N 3.98  
Gef. C 44.24 H 8.94 Fe 15.41 N 4.07

*Phosphordonor = Trimethylphosphan (**5b**), Triisopropylphosphit (**5c**):* Die Verbindungen erhält man wie bei **5a** beschrieben.

**5b:** Einwaage: 0.38 g (1.26 mmol) **7b**, Ausb. 0.20 g (61%). — MS (70 eV):  $m/z = 267$  [ $M^+$ ], 239 [ $M^+ - CO$ ], 237 [ $M^+ - NO$ ], 209 [ $M^+ - CO, NO$ ], 133 [ $M^+ - CO, NO, L$ ], 208 [ $FeHL_2]^+$ .



Ber. C 31.48 H 7.17 Fe 20.91 N 5.24  
Gef. C 31.31 H 7.09 Fe 21.64 N 5.30

**5c:** Einwaage: 0.40 g (0.70 mmol) **7c**, Ausb. 0.23 g (58%). — MS (70 eV):  $m/z = 530$  [ $M^+ - H$ ], 502 [ $M^+ - H, CO$ ], 500 [ $M^+ - H, NO$ ], 472 [ $M^+ - H, CO, NO$ ], 264 [ $M^+ - H, CO, NO, L$ ], 263 [ $FeL]^+$ .



Ber. C 42.95 H 8.15 Fe 10.51 N 2.63  
Gef. C 43.13 H 8.11 Fe 10.64 N 2.66

*Strukturermittlung von **5b** und **7a***<sup>11</sup>: Für die Röntgenstrukturanalyse ließen sich geeignete Kristalle von **5b** und **7a** durch Ab-

Tab. 7. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Verbindungen **5b** und **7a**. Die Atombezeichnungen entsprechen denen der Abb. 1 und 2

<b>5b</b>	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2250(1)	7500	5188(1)	43(1)
P(1)	3699(1)	7500	3824(1)	36(1)
P(2)	175(1)	7500	5972(1)	40(1)
C(1)	2904(10)	8855(10)	5742(9)	41(2)
N(1)	2747(9)	8753(8)	5656(7)	44(2)
O(1)	3278(3)	9638(2)	6081(2)	79(1)
C(2)	3627(4)	8754(3)	29303)	65(1)
C(3)	5548(5)	7500	4244(4)	58(1)
C(4)	-966()	6263(4)	5732(4)	74(1)
C(5)	338(6)	7500	7441(4)	73(1)
<b>7a</b>	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	869(1)	5147(1)	515(1)	30(1)
Cl(1)	-1694(2)	4219(1)	1150(1)	45(1)
P(1)	2029(2)	4789(1)	551(1)	30(1)
P(2)	-933(2)	5749(1)	2308(1)	31(1)
N(1)	2335(6)	4419(3)	946(2)	37(1)
O(1)	3657(6)	4220(4)	2234(2)	62(1)
C(1)	1570(8)	6476(4)	1421(2)	43(2)
O(2)	2176(7)	7332(3)	1388(2)	68(2)
C(2)	635(7)	5257(5)	-101(2)	41(1)
C(3)	216(9)	6470(5)	-101(3)	55(2)
C(4)	2301(8)	3330(4)	375(3)	46(2)
C(5)	3687(9)	2760(4)	767(3)	57(2)
C(6)	4244(7)	5392(4)	416(2)	40(1)
C(7)	5118(8)	5187(6)	-221(3)	63(2)
C(8)	-3013(8)	6444(4)	2064(3)	46(2)
C(9)	-2752(9)	7337(5)	1578(3)	60(2)
C(10)	113(8)	6714(4)	2853(2)	43(2)
C(11)	1912(10)	6340(6)	3125(3)	66(2)
C(12)	-1748(7)	4642(4)	2799(2)	41(2)
C(13)	-3055(7)	4945(5)	3329(2)	47(2)

kühlen der jeweiligen Hexanlösungen auf  $-80^\circ\text{C}$  erhalten. Die Zellkonstanten wurden mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer ermittelt. Am gleichen Gerät erfolgte die Sammlung der Einkristalldaten:  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1.2$  (**5b**),  $1.8$  (**7a**),  $2.0 \leq \omega \leq 15.0^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $4^\circ \leq 2\Theta \leq 58^\circ$ , Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ . Die Kristallstruktur wurde bei **5b** aus 2179 und bei **7a** aus 3242 Reflexen,  $I > 3\sigma(I)$  (**5b**),  $I > 2\sigma(I)$  (**7a**), bestimmt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mit Hilfe der Patterson-Methode (Programmsystem SHELXTL<sup>12</sup>). Die Wasserstoff-Lagen ließen sich z.T. den Differenz-Fourier-Analysen entnehmen. Die Lagen derjeniger H-Atome, die auf diese Weise nicht lokalisiert werden konnten, wurden unter Annahme idealer Geometrie der Alkylgruppen berechnet. Die Streubeträge der Wasserstoffatome wurden bei den Anpassungsrechnungen berücksichtigt, für **5b** wurden die Parameter verfeinert, für **7a** jedoch nicht. In den Tabellen und in der Diskussion bleiben sie bis auf das eisengebundene Wasserstoffatom unberücksichtigt. Nach abschließender Verfeinerung wurden folgende R-Werte erreicht: **5b**:  $R_1 = 3.19$ ,  $R_2 = 3.25$ ; **7a**:  $R_1 = 4.23$ ,  $R_2 = 4.33$ . Für **5b** war die Besonderheit zu beobachten, daß das Eisen-Zentrum mit den Atomen P1, P2, C3, C5 und H1 auf einer kristallographischen Spiegelebene zu liegen kam. In der Differenz-Fourier-Analyse wurden für C1 und N1 getrennte Elektronendichtheimaxima mit einem Abstand von  $0.217 \text{ \AA}$  gefunden, während die Sauerstoff-Positionen des Carbonyl- und Nitrosylliganden zusammenfallen. In Tab. 7 sind die Lageparameter und Temperaturfaktoren wiedergegeben.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 107654-09-1 / **2a**: 131011-75-1 / **2b**: 131011-76-2 / **2c**: 131011-77-3 / **2d**: 114395-35-6 / **2e**: 131011-78-4 / **3a**: 131011-79-5 / **3b**: 131011-80-8 / **3c**: 131011-81-9 / **3d**: 131011-82-0 / **3e**: 131011-74-0 / **4**: 131011-83-1 / **5a**: 131011-84-2 / **5b**: 131041-26-4 / **5c**: 131011-85-3 / **6a**: 131100-28-2 / **6b**: 62075-76-7 / **6c**: 131011-86-4 / **7a**: 131011-87-5 / **7b**: 131011-88-6 / **7c**: 131011-89-7 /  $Fe(CO)_3(PEt_3)_2$ : 18533-29-4 / *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid: 80-11-5

<sup>1)</sup> P. Kundel, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **339** (1988) 297.

<sup>2)</sup> P. Kundel, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **335** (1987) 353.

<sup>3)</sup> M. Cygler, F. R. Ahmed, A. Forques, J. L. A. Roustan, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1026.

<sup>4)</sup> R. Birk, H. Berke, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1557.

<sup>5)</sup> D. W. McBride, S. L. Stafford, F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 386.

<sup>6)</sup> E. T. Libbey, G. M. Bancroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 87.

<sup>7)</sup> D. M. P. Mingos, D. J. Sherman, *Adv. Inorg. Chem.* **34** (1989) 293.

<sup>8)</sup> J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **13** (1974) 339.

<sup>9)</sup> R. Hoffmann, M. M. L. Chen, M. Elian, A. R. Rossi, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2666.

<sup>10)</sup> R. I. Keiter, E. A. Keiter, K. H. Hecker, C. A. Boecker, *Organometallics* **7** (1988) 2466; P. Kölbener, H.-U. Hund, H. W. Bosch, C. Sontag, *Helv. Chim. Acta*, Manuskript eingereicht.

<sup>11)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-544861, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

<sup>12)</sup> G. Sheldrick, Programmsystem SHELXTL, Revision 4, Göttingen 1983.