

Oligophosphan-Liganden

XXV *. *cis*-FeH₂[P(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₃]: Synthese und Reaktionen

M. Antberg, K.-M. Frosin und L. Dahlenburg **

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. Juni 1987)

Abstract

Treatment of FeCl₂(pp₃) (pp₃ = P(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₃) with LiAlH₄ in THF gave FeH₂(pp₃) (I). Compound I reacted with methyl iodide to form mixtures of FeHI(pp₃) (II) and FeI₂(pp₃) (III). HBF₄ interacted with I to give the ionic complex [FeH(pp₃)]BF₄ (IV) the cation of which was observed to be stereochemically non-rigid on the ³¹P NMR time scale. The conversion of I into the trihydrido derivative [FeH₃(pp₃)]BF₄ failed. Reactions of IV with MeCN, N₂ and CO led to [FeH(MeCN)(pp₃)]BF₄ (V), [FeH(N₂)(pp₃)]BF₄ (VI) and [FeH(CO)(pp₃)]BF₄ (VII), respectively. Exposure of I to an atmosphere of CO₂ produced carbon monoxide and Fe(O₂CO)(pp₃) (VIII). The synthesis of the cyclometallated complex [Me₂P(CH₂)₃]₂P(CH₂)₃P(Me)CH₂-FeH (IX) by photolysis of I is also described.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von FeCl₂(pp₃) (pp₃ = P(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₃) mit LiAlH₄ in THF ergab FeH₂(pp₃) (I). Verbindung I setzte sich mit Methyljodid zu Gemischen aus FeHI(pp₃) (II) und FeI₂(pp₃) (III) um. Die Einwirkung von HBF₄ auf I lieferte den ionischen Komplex [FeH(pp₃)]BF₄ (IV), welcher ein auf der ³¹P-NMR-Zeitskala fluktuierendes Kation enthält. Die Umwandlung von I in das Trihydrido-Derivat [FeH₃(pp₃)]BF₄ schlug fehl. Die Reaktionen von IV mit MeCN, N₂ und CO führten zu [FeH(MeCN)(pp₃)]BF₄ (V), [FeH(N₂)(pp₃)]BF₄ (VI) und [FeH(CO)(pp₃)]BF₄ (VII). Aus I und CO₂ bildeten sich Kohlenmonoxid und Fe(O₂CO)(pp₃) (VIII). Die

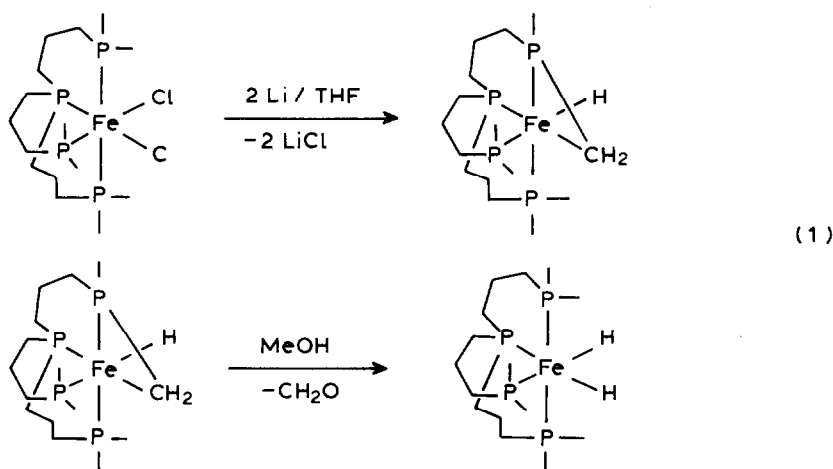
* XXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Korrespondenzautor.

Darstellung des cyclometallierten Komplexes $[\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3]_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Me})\text{CH}_2\text{-FeH}$ (IX) durch Photolyse von I wird gleichfalls beschrieben.

Einleitung

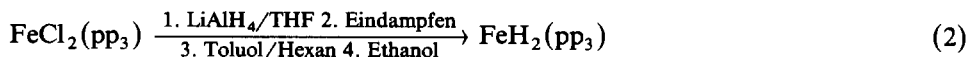
Hydrido(phosphan)eisen(II)-Verbindungen beanspruchen als Vorläufer von Derivaten mit molekularen H_2 -Liganden [2], als Träger C-H-aktivierender Prozesse [3-7] sowie als Bestandteile Wasserstoff speichernder Systeme [8] theoretisches und praktisches Interesse. Wir zeigten kürzlich, dass die von uns vor diesem Hintergrund untersuchte Titelverbindung durch Alkoholyse des aus $\text{FeCl}_2[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-PMe}_2)_3]$ ("FeCl₂(pp₃)") und Lithium zugänglichen metallacyclischen Derivats $[\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3]_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Me})\text{CH}_2\text{-FeH}$ gewonnen werden kann [9]:



An dieser Stelle berichten wir über eine direktere Methode zur Darstellung von $\text{FeH}_2(\text{pp}_3)$ (I) sowie über die Reaktionen dieses Komplexes mit Elektrophilen (MeI , HBF_4), Kohlendioxid und C-H-Bindungen. Erste Ergebnisse der C-H-Spaltung durch I wurden bereits in einer Kurzmitteilung beschrieben [10].

Darstellung und Bildung von $\text{FeH}_2(\text{pp}_3)$ aus $\text{FeCl}_2(\text{pp}_3)$ und LiAlH_4

Wir erhielten den gelben Dihydridokomplex I mit etwa 50% Ausbeute aus $\text{FeCl}_2(\text{pp}_3)$ und LiAlH_4 in THF, wenn nach beendeter Reaktion zunächst zur Trockne eingedampft, anschliessend mit Toluol/Hexan extrahiert, und erst dann mit Ethanol solvolysiert wurde:



Erfolgte die Zugabe des Alkohols dagegen bereits zur Lösung der Reaktionsprodukte in Tetrahydrofuran, so bildete sich unter Mitwirkung der in diesem Medium noch löslichen Lithium/Aluminium-Chloride das nur partiell substituierte

Chloro(hydrido)-Derivat $\text{FeHCl}(\text{pp}_3)$ [11]. In geringerer Ausbeute entstand I auch, wenn statt durch Alkoholyse durch wiederholtes Eindampfen und Extrahieren mit Kohlenwasserstoffen aufgearbeitet wurde. Diese Beobachtungen entsprechen älteren Befunden von Chatt und Hayter [12] sowie von Aresta et al. [13], denen zufolge die Zugabe von Ethanol zu $\text{FeX}_2(\text{Chelat-Bisphosphan})_2/\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ -Mischungen Halogeno(hydrido)-Derivate, die Extraktion der eingedampften Reaktionslösungen mit Petrolether hingegen Dihydrido-Komplexe liefert.

Nach neueren Erkenntnissen, welche hauptsächlich der Gruppe Wilkinsons [14–18] und russischen Autoren [19–21] zu verdanken sind, verläuft die Lithiumalanat-“Reduktion” von Halogeno-Übergangsmetallkomplexen über M–H–Al-verbrückte polyhydridische Alanato-Zwischenprodukte. Letztere werden insbesondere durch O- und N-Donatoren (Ether, Amine) stabilisiert; ihr Abbau zu Hydridverbindungen erfolgt sowohl bei der Thermolyse des Feststoffs oder der Lösung im unpolaren Solvens als auch bei der Solvolyse der M–H–Al-Bindung im protischen Medium. Auch für die Bildung von I gemäss Gl. 2 sind Alanato-Intermediate sehr wahrscheinlich. Zwar liess sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Anhalt für das Vorliegen derartiger Spezies – vermutlich infolge Signalverbreiterung – nicht sammeln; frisch präparierte Eindampfrückstände filtrierter $\text{FeCl}_2(\text{pp}_3)/\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ -Reaktionsmischungen zeigten aber ausgeprägte Infrarot-Banden bei 1774, 1635 und 701 cm^{-1} , also in Bereichen, welche nach der Literatur (z.B. [19]) für die verschiedenen IR-aktiven Al–H- und M–H–Al-Schwingungen des Übergangsmetall–H–AlH_x-Fragments charakteristisch sind *. Aufschlussreich waren auch die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von C_6D_6 -Extrakten der noch nicht gealterten Eindampfrückstände. Diese liessen die ABC₂-Signalgruppen von I ($\delta(\text{P}_A)$ 34.3, $\delta(\text{P}_B)$ 30.3, $\delta(\text{P}_C)$ 32.9; $J(\text{P}_A\text{P}_B)$ 44, $J(\text{P}_A\text{P}_C)$ 44, $J(\text{P}_B\text{P}_C)$ 30 Hz; P_A, P_B: P-Kerne *trans* H, P_C: *trans*-ständige Me₂P-Substituenten **) nicht erkennen, zeigten dafür aber folgendes ABX₂-System: $\delta(\text{P}_A)$ 30.2, $\delta(\text{P}_B)$ 27.1, $\delta(\text{P}_X)$ 15.0; $J(\text{P}_A\text{P}_B)$ 65, $J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 65, $J(\text{P}_B\text{P}_X)$ 47 Hz; X₂-Teil: *trans*-ständige Me₂P-Gruppen). Die Zuordnung dieses Spektrums zu einem intermediären Alanato(phosphan)eisen-Derivat stützt sich darauf, dass bei Zugabe von Ethanol zu den Lösungen der fraglichen Verbindung das Dihydrid I unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung augenblicklich entstand. Deutlich wurde dies vor allem auch im FeH-Bereich der Protonenresonanz, welcher für C_6D_6 -Lösungen folgende Signale zeigte: H_A; δ –12.29, $J(\text{PH})$ 11.8 und 48.0, $J(\text{P}_2\text{H})$ 60.7 Hz. H_B; δ –13.73, $J(\text{PH})$ 15.5 und 32.3, $J(\text{P}_2\text{H})$ 71.6 Hz. $J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 13.2 Hz.

Bei der protolytischen Umwandlung des Alanato-Zwischenprodukts, welches aufgrund seiner Labilität in Substanz nicht zu erhalten war, in das Dihydrid I erfolgt der Wasserstoff-Übergang auf das zentrale Eisenatom ausschliesslich aus der Hydridsphäre des Aluminiums heraus; H-Atome des die Fe–H–AlH_x-Bindung spaltenden Ethanol sind nicht involviert. So ergaben Umsetzungen von $\text{FeCl}_2(\text{pp}_3)$ mit LiAlH_4 nach Solvolyse mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ lediglich $\text{FeH}_2(\text{pp}_3)$, und umgekehrt wurde bei Einsatz von LiAlD_4 und Aufarbeitung mit $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OH}$ ausschliesslich

* Zum Vergleich: die $\nu(\text{FeH})$ -Absorptionen von I liegen bei 1790 und 1830 cm^{-1} [9], und Lösungen von LiAlH_4 in THF absorbieren im Infrarotspektrum bei 1693, 1652 und 763 cm^{-1} [22].

** Bei den in Ref. 9 angegebenen $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten von I wurden die Werte von $J(\text{P}_A\text{P}_C)$ und $J(\text{P}_B\text{P}_C)$ irrtümlich vertauscht.

$\text{FeD}_2(\text{pp}_3)$ ($\nu(\text{FeD})$ 1294 und 1317 cm^{-1}) gebildet. Der Verlauf beider Reaktionen schliesst einen Einbau des Hydroxyl-Wasserstoffatoms des Alkohols sicher aus. Auch ein β -H-Übergang aus einem zwischenzeitlichen $\text{FeOCH}_2\text{CH}_3$ -Derivat konnte zweifelsfrei widerlegt werden, denn mit $\text{LiAlD}_4/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ wurde wiederum nur $\text{FeD}_2(\text{pp}_3)$ erhalten.

Umsetzungen von $\text{FeH}_2(\text{pp}_3)$ mit MeI und HBF_4 und Folgereaktionen

Ein Charakteristikum zahlreicher Übergangsmetallhydride ist deren Derivatisierung zu Halogenokomplexen bei der Umsetzung mit halogenierten Kohlenwasserstoffen. Auch I reagierte in der erwarteten Weise und lieferte mit Methyljodid die bereits an anderer Stelle [11] beschriebenen Derivate $\text{FeHI}(\text{pp}_3)$ (II) und $\text{FeI}_2(\text{pp}_3)$ (III).

Die Einwirkung von Tetrafluoroborsäure auf I führte – auch unter einer Atmosphäre von Wasserstoff (1 bar) – zu $[\text{FeH}(\text{pp}_3)]\text{BF}_4$ (IV). Hinweise auf die Bildung eines Kations $[\text{FeH}_3(\text{pp}_3)]^+$, welches als Analogon des $\eta^2\text{-H}_2$ -Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2)\text{H}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$ [2] besonderes Interesse beansprucht hätte, ergaben sich dabei nicht. So zeigte IV keine auf $\nu(\text{Fe}(\text{H}_2))$ deutenden Infrarotabsorptionen (ca. 2400 cm^{-1} [13,23]) und setzte bei den zu $[\text{FeH}(\text{MeCN})(\text{pp}_3)]\text{BF}_4$ (V), $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{pp}_3)]\text{BF}_4$ (VI) und $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{pp}_3)]\text{BF}_4$ (VII) führenden Reaktionen mit Acetonitril, Stickstoff und Kohlenmonoxid, anders als $[\text{Fe}(\text{H}_2)\text{H}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{BF}_4$ [2], keinen Wasserstoff frei. Mutmasslich ist das vom Alkylphosphan $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ gestützte Eisenzentrum von I im Vergleich mit dem vom aryl-substituierten Liganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ koordinierten Zentralatom des $\text{Fe}(\text{H}_2)\text{H}$ -Derivats schon so elektronenreich, dass es einen molekularen H_2 -Liganden wegen überhöhten Metall $\rightarrow \text{H}_2(\sigma^*)$ -Ladungstransfers [24] nicht mehr zu stabilisieren vermag. Andererseits erscheint das Zentralteilchen von I als Atom des $3d$ -Blocks aber auch nicht metallbasisch genug, um – ebenso wie die in dieser Eigenschaft deutlicher geprägten $4d$ - und $5d$ -Zentralatome [25] von $\text{RuH}_2(\text{C}_6\text{R}_6)(i\text{-Pr}_3\text{P})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) [26] und $\text{OsH}_2(\text{PMe}_3)_4$ [27] – auf dem Wege einer oxidativen Addition zum Trihydridometall(IV)-Kation protoniert werden zu können.

Komplex IV ist durch folgende spektroskopische Daten charakterisiert: IR (KBr); $\nu(\text{FeH})$ 1877 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6); $\delta(\text{FeH})$ -10.64 (quin, $J(\text{P}_4\text{H})$ 15.5 Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6 ; 220 K) AM_2X -System mit $\delta(\text{P}_A)$ 34.5 , $\delta(\text{P}_M)$ 21.5 , $\delta(\text{P}_X)$ 13.2 ; $J(\text{P}_A\text{P}_M)$ 67 , $J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 64 , $J(\text{P}_M\text{P}_X)$ 26 Hz (M_2 -Teil: äquivalente Me_2P -Kerne). Der Habitus des Phosphorspektrums erwies sich als stark temperaturabhängig: während die A-Resonanz bei allen Messtemperaturen ($220 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) als scharf strukturiertes Quartett auftrat, war in den M- und X-Teilspektren oberhalb 220 K eine Verbreiterung der Linien zu beobachten; zwischen 260 und 280 K ergaben die M- und X-Kerne ein unaufgelöstes gemeinsames Signal, welches bei 300 K als scharfes Dublett (δ 18.7 ; $J(\text{PP})$ 66 Hz) registriert wurde. Die FeH -Resonanz wurde von Änderungen der Messtemperatur weniger berührt und liess beim Abkühlen der Probe lediglich eine leichte Linienverbreiterung erkennen.

Die Grundzustandsgeometrie eines Tetraeders mit flächenzentrierter Metall-H-Bindung, die z.B. von $\text{HCo}[\text{PhP}(\text{OEt})_2]_4$ [28] her bekannt ist, erscheint besonders geeignet, die am Kation $[\text{FeH}(\text{pp}_3)]^+$ beobachtete NMR-Dynamik zu diskutieren. In einem solchen Molekül sollte der Hydridoligand bei hinreichender Energiezufuhr nämlich in der Lage sein, die drei von den Trimethylen-Ketten nicht überbrückten

Tabelle 1

Spektroskopische Daten von $[\text{FeH}(\text{L})(\text{pp}_3)]\text{BF}_4$

	L = MeCN (V)	L = N ₂ (VI)	L = CO (VII)
<i>IR (KBr)</i>			
$\nu(\text{FeH})$ (cm ⁻¹)	1820	1836	1865
$\nu(\text{L})$ (cm ⁻¹)	2155	2085	1914
¹ H-NMR (Aceton-d ₆)			
$\delta(\text{FeH})$ (ppm)	-11.44	-11.10	-13.55 je ddt
<i>cis</i> - <i>J</i> (PH) (Hz)	29.2	25.1	17.0
<i>trans</i> - <i>J</i> (PH) (Hz)	47.3	48.1	44.8
<i>cis</i> - <i>J</i> (P ₂ H) (Hz)	67.2	65.0	64.2
³¹ P-NMR (Aceton-d ₆) ^a			
$\delta(\text{P}_A)$ (ppm)	42.7	29.4	10.5
$\delta(\text{P}_M)$ (ppm)	23.0	17.2	17.7
$\delta(\text{P}_X)$ (ppm)	13.9	6.9	7.5
<i>J</i> (P _A P _M) (Hz)	69	72	70
<i>J</i> (P _A P _X) (Hz)	55	62	70
<i>J</i> (P _M P _X) (Hz)	24	21	22

^a AM₂X-Systeme (P_A: Brücken-P-Atom *trans* L, P_M: *trans*-Me₂P-Substituenten, P_X: Me₂P-Gruppe *trans* H).

Tetraederkanten zu "überspringen" und somit von Fläche zu Fläche zu wandern [29]. Dieses entspräche sowohl der Äquilibrierung der Me₂P-Substituenten als auch der Quintett-Aufspaltung des FeH-Signals.

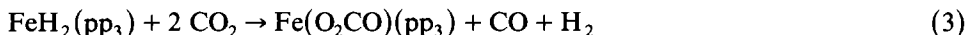
Die charakteristischen Infrarot- und Kernresonanz-Daten der Additionsprodukte $[\text{FeH}(\text{L})(\text{pp}_3)]\text{BF}_4$ mit L = MeCN (V), N₂ (VI) und CO (VII) sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die dort getroffene Zuordnung der NMR-Signale stützt sich auf folgende Kriterien: (1) Die FeH-Resonanzen zeigen einerseits eine mit 45–48 Hz nahezu unveränderliche, andererseits aber eine zwischen 17 und 29 Hz schwankende Dublett-Aufspaltung. Es wird angenommen, dass letztere die Kopplung mit dem zum variierten Liganden L *trans*-ständigen P-Kern wiedergibt. Unter die Massgabe, dass die Hydridoliganden von V–VII in der von RuHCl(pp₃) [30] her bekannten Weise in *trans*-Position zu einer terminalen Me₂P-Gruppe des Chelatphosphans koordiniert sind, wird der L gegenüberstehende Phosphorkern mit dem verbrückenden P-Atom des pp₃-Liganden in Verbindung gebracht. (2) In der Phosphorresonanz taucht die Signalgruppe des in *trans*-Stellung zum Metall-H-Fragment von FeHX(pp₃)-Derivaten angesiedelten P-Kerns regelmässig bei sehr niedrigen Frequenzen auf [11]. Demzufolge werden die X-Teilspektren den *trans*-Me₂P–Fe–H-Bausteinen der Verbindungen zugewiesen.

Reaktion von FeH₂(pp₃) mit CO₂ und C–H-Bindungen

Die gelben Lösungen von I in THF oder Hexan färbten sich beim Einleiten von Kohlendioxid rot und ergaben nach Aufarbeiten den orangen Carbonato-Komplex Fe(O₂CO)(pp₃) (VIII), dessen $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorption in KBr als breite Bande um 1585 cm⁻¹ zutage trat. Beim Rühren einer Lösung von I unter einer Atmosphäre von ¹³CO₂ (Anreicherungsgrad 90%) wurde das markierte Derivat Fe(O₂¹³CO)(pp₃) (VIIIa) erhalten, welches im IR-Spektrum durch eine auf 1507 cm⁻¹ verlagerte

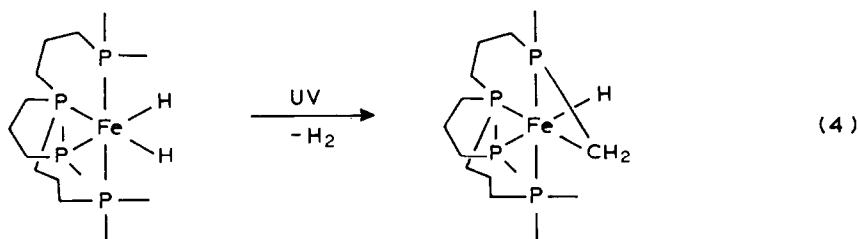
C=O-Bande gekennzeichnet war. Die ^{13}C -Resonanz des Carbonat-Kohlenstoffatoms von VIIIa erschien in Aceton- d_6 als Singulett bei δ 167.1, also innerhalb des für Carbonato-Übergangsmetallkomplexe üblichen Bereichs ($160 < \delta < 170$ [31–33]). Zwar reichen die Verschiebungswerte $\delta(^{13}\text{CO}_3)$ in die Skala der Formiat-Resonanzen ($\delta \lesssim 167$; vgl. z.B. [9,34]) hinein, doch lassen sich letztere von den CO_3 -Signalen an ihrer grossen Kopplungskonstante $^1J(\text{CH})$ (~ 190 Hz) unterscheiden. VIIIa gab bei Protonenkopplung keine Aufspaltung der fraglichen Resonanz zu erkennen, so dass das Vorliegen von FeOC(O)H -Fragmenten im Molekül mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Die in Aceton- d_6 gemessenen ^{31}P -NMR-Daten von VIII sind: $\delta(\text{P}_A)$ 47.3, $\delta(\text{P}_M)$ 44.5, $\delta(\text{P}_X)$ 23.8; $J(\text{P}_A\text{P}_M)$ 43, $J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 68, $J(\text{P}_M\text{P}_X)$ 43 Hz (P_A, P_M : P-Kerne *trans* O; P_X : *trans*-ständige Me_2P -Substituenten).

Um den Bildungsweg des Carbonato-Komplexes aufzuklären, wurde in einem Kontrollexperiment das Fortschreiten der Reaktion zwischen dem in THF- d_8 gelösten Komplex I und $^{13}\text{CO}_2$ durch ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektroskopie überwacht. Die nach 6 h vermessene Lösung zeigte bei hohen Frequenzen neben dem CO_3 -Signal von VIIIa (δ 167.4 in THF-Lösung) noch zwei weitere Singulets bei δ 124.7 (CO_2 ; δ 124.2 nach [35]) und δ 181.8 (CO ; δ 181.3 nach [35]) sowie ein Dublett bei δ 171.8 ($J(\text{CH})$ 190.5 Hz; Formiat-C, vgl. [9]). In einem 17 h später erneut aufgenommenen Spektrum trat die Formiatresonanz nicht mehr auf. Die Beobachtung von Kohlenmonoxid weist auf folgende summarische Bildungsreaktion für das Carbonato-Derivat hin:



Das vorübergehend auftretende OC(O)H -Signal schreiben wir einer instabilen Bis(formiato)-Spezies $\text{Fe}[\text{OC(O)H}]_2(\text{pp}_3)$ zu, denn Bianco et al. haben schon früher eine vergleichbare Verbindung, $\text{Fe}[\text{OC(O)H}_2]_2(\text{PPh}_2\text{Bu})_2$, aus dem System $\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_2\text{Bu})_3/\text{CO}_2$ isoliert und am Beispiel dieses Komplexes gezeigt, dass der thermische Zerfall des $\text{Fe}[\text{OC(O)H}]_2$ -Fragments u.a. zur Entwicklung von CO führt [36].

Bei der Bestrahlung von Lösungen der Dihydrids I in Benzol [10] oder Cyclohexan mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe wurde Wasserstoff in einer nach gasvolumetrischer Bestimmung äquimolaren Menge entbunden, und es bildete sich in einer auf thermischem Wege nicht umkehrbaren oxidativen C–H-Addition das cyclometallierte Derivat $[\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3]_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Me})\text{CH}_2\text{-FeH}$ (IX):



IX wurde auch durch Reduktion von $\text{FeCl}_2(\text{pp}_3)$ mit Lithium in THF erhalten [11]. Die spektroskopischen Daten wurden bereits mitgeteilt [10,11], so dass in dieser Arbeit nur die experimentellen Details der Photolyse von I nachgetragen werden sollen (s.u.).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Inertgasatmosphäre (in der Regel N_2 , im Falle von IV und V Ar oder H_2) in trockenen Lösemitteln durchgeführt. Die Infrarotspektren wurden auf Gitterspektrometern (Perkin–Elmer 577, 325 und 225) aufgenommen. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen standen die Bruker-Geräte AM 360 (360.13 MHz bei 1H , 145.79 MHz bei ^{31}P und 90.56 MHz bei ^{13}C) und WM 250 (62.89 MHz bei ^{13}C) zur Verfügung. Die 1H - und ^{13}C -Verschiebungen wurden relativ zum Signal des jeweils benutzten Lösemittels (bezogen auf $\delta(TMS)$ 0.0) ermittelt. Zur Referenzierung der ^{31}P -Spektren diente H_3PO_4 als externer Standard. Positive δ -Werte zeigen Tieffeldverschiebungen an. Gemessen wurde, sofern im Text nicht anders vermerkt, bei üblicher Probenkopftemperatur (ca. 310 K). Die Darstellung von $FeCl_2(pp_3)$ erfolgte wie in [37] beschrieben.

FeH₂(pp₃) (I)

Eine Lösungssuspension von 1.30 g (2.78 mmol) $FeCl_2(pp_3)$ und 0.55 g (14.5 mmol) $LiAlH_4$ in 100 ml THF wurde 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließender Filtration wurde unter Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit mehreren Portionen eines 1/10-Toluol/Hexan-Gemischs (Gesamtvolumen: 100 ml) extrahiert. Nach erneuter Filtration wurde mit 5 ml Ethanol versetzt und wiederum zur Trockne eingedampft. Nach Digerieren des verbliebenen Rückstands mit 5×10 ml Hexan, Filtrieren der vereinigten Lösungen und Abziehen des Lösemittels wurde I als gelbes Pulver in einer Rohausbeute von 600 mg (54%) erhalten. Zur Reinigung wurde bei $80^\circ C$ an der Diffusionspumpe sublimiert. Ausb.: 480 mg (43%). Gef.: C, 45.0; H, 9.6. $C_{15}H_{38}FeP_4$ (398.20) ber.: C, 45.24; H, 9.62%.

FeHI(pp₃) (II) und FeI₂(pp₃) (III)

630 mg (1.58 mmol) I wurden in 25 ml Hexan gelöst. Nach Zugabe von insgesamt 4.4 ml Methyljodid färbte sich die ursprünglich gelbe Lösung rotbraun, und es bildete sich allmählich ein grauer Niederschlag des Komplexes III, der nach 17 h Rühren durch Filtration gesammelt und mit Hexan gewaschen wurde (780 mg; 76%). Das Filtrat wurde auf ca. 4 ml eingengt, wobei sich II als rostroter Feststoff abzuscheiden begann. Nach Kühlen auf $-30^\circ C$ wurde filtriert und mit kaltem Hexan gewaschen (190 mg; 23%). Die Identifizierung von II erfolgte durch Vergleich seines Infrarot- und Protonenresonanzspektrums mit den entsprechenden Spektren eines auf unabhängigem Wege gewonnenen Präparats [11]; III wurde in gleicher Weise anhand seines ^{31}P -NMR-Spektrums charakterisiert (vgl. [11]).

[FeH(pp₃)]BF₄ (IV)

Die folgenden Operationen wurden unter Argon oder Wasserstoff durchgeführt! Zur Lösung von 490 mg (1.23 mmol) I in 20 ml THF wurde eine äquimolare Menge einer Lösung von Tetrafluoroborsäure in Diethylether getropft. Hierbei bildet sich IV als pfirsichroter Niederschlag, der abgesaugt, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausb.: 390 mg (66%). Gef.: C, 37.4; H, 8.0. $C_{15}H_{37}BF_4FeP_4$ (483.99) ber.: C, 37.22; H, 7.71%.

[FeH(MeCN)(pp₃)]BF₄ (V)

Zur roten Lösung von 650 mg (1.34 mmol) IV in 15 ml Aceton wurde unter Argon die äquimolare Menge Acetonitril pipettiert. Aus der sich sofort orange färbenden Reaktionsmischung wurde V durch Fällen mit 40 ml Hexan als orange-gelbes Pulver erhalten, welches mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausb.: 700 mg (quantitativ). Gef.: C, 38.3; H, 8.2; N, 2.2. C₁₇H₄₀BF₄FeNP₄ (525.05) ber.: C, 38.89; H, 7.68; N, 2.67%.

[FeH(N₂)(pp₃)]BF₄ (VI)

Die Lösung von 550 mg (1.14 mmol) IV in 5 ml Aceton wurde 18 h unter N₂ gerührt. Nach Einengen auf 2 ml wurden 480 mg (82%) des sandfarbenen Komplexes VI durch Zugabe von Hexan gefällt. Gef.: C, 35.2; H, 7.7; N, 5.0. C₁₅H₃₇BF₄FeN₂P₄ (512.01) ber.: C, 35.19; H, 7.28; N, 5.47%.

[FeH(CO)(pp₃)]BF₄ (VII)

Die Darstellung erfolgte analog der Synthese von VI durch einstündiges Rühren einer Lösung von 570 mg (1.18 mmol) IV in 10 ml Aceton unter Kohlenmonoxid. Ausb.: 540 mg (89%) dunkelgelbes Pulver. Gef.: C, 37.2; H, 7.9. C₁₆H₃₇BF₄FeOP₄ (512.00) ber.: C, 37.53; H, 7.28%.

Fe(O₂CO)(pp₃) (VIII)

Durch eine Lösung von 720 mg (1.81 mmol) I in 50 ml THF wurde unter Eiskühlung 3 h ein langsamer Strom von Kohlendioxid geleitet, wobei sich die anfangs gelbe Reaktionsmischung tiefrot färbte. Nach Abziehen des Lösemittels bis auf etwa 3 ml und Zugabe von 20 ml Hexan fielen 220 mg (27%) VIII als oranger Niederschlag, der nach Filtration mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Gef.: C, 42.2; H, 8.0. C₁₆H₃₆FeO₃P₄ (456.19) ber.: C, 42.13; H, 7.95%. Aus der Mutterlauge wurden 0.51 g (71%) I zurückgewonnen.

Zur Darstellung von Fe(O₂¹³CO)(pp₃) (VIIIa) wurde die Lösung von ca. 1 mmol I in wenigen ml THF oder THF-*d*₈ unter einer Atmosphäre von 500 cm³ ¹³CO₂ (Anreicherungsgrad: 90%; IC Chemikalien, München) gerührt.

[Me₂P̄(CH₂)₃]₂P̄(CH₂)₃P̄(Me)CH₂-FeH (IX)

Die Lösungen von 290 mg (0.73 mmol) I in 10 ml Benzol (A) und von 330 mg (0.83 mmol) des Dihydrids in 10 ml Cyclohexan (B) wurden in Solidex-Schlenkrohren vorgelegt und unter Rühren 5 h mit einer UV-Lampe des Typs Philips HPK 125 W von aussen bestrahlt. Danach wurden die Lösemittel abgezogen und die verbleibenden öligen Rückstände mit Hexan digeriert. Die erhaltenen Extrakte wurden filtriert und unter Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei im Falle A 270 mg (93%) und im Falle B 310 mg (94%) gelber Komplex IX erhalten wurden. Gef.: C, 45.3; H, 9.5. C₁₅H₃₆FeP₄ (396.20) ber.: C, 45.47; H, 9.16%.

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 D. Werner und L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987), im Druck
- 2 R.H. Morris, J.F. Sawyer, M. Shiralian und J.D. Zubkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5581.
- 3 C.A. Tolman, S.D. Ittel, A.D. English und J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1742.
- 4 M.V. Baker und L.D. Field, *Organometallics*, 5 (1986) 821.
- 5 M.V. Baker und L.D. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7433.
- 6 M.V. Baker und L.D. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7436.
- 7 M.V. Baker und L.D. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2825.
- 8 H. Azizian und R.H. Morris, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 6.
- 9 M. Antberg und L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 435.
- 10 M. Antberg und L. Dahlenburg, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 274; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 260.
- 11 M. Antberg und L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1485.
- 12 J. Chatt und R.G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1961) 5507.
- 13 M. Aresta, P. Giannoccaro, M. Rossi und A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 115.
- 14 G.S. Girolami, C.G. Howard, G. Wilkinson, H.M. Dawes, M. Thornton-Pett, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 921.
- 15 A.R. Barron, D. Lyons, G. Wilkinson, M. Motevalli, A.J. Howes und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 279.
- 16 A.R. Barron und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 287.
- 17 A.R. Barron, J.E. Salt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1329.
- 18 A.R. Barron, G. Wilkinson, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 837.
- 19 V.K. Belsky, A.B. Erofeev, B.M. Bulychev und G.L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 123.
- 20 E.B. Lobkovskii, G.L. Soloveichik, A.I. Sisov, B.M. Bulychev, A.I. Gusev und N.I. Kirillova, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 167.
- 21 V.L. Bel'skii, B.M. Bulychev, A.B. Erofeev und G.L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 107.
- 22 A.E. Shirk und D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5904.
- 23 R.H. Crabtree und D.G. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3124.
- 24 G.J. Kubas, C.F. Unkefer, B.I. Swanson und E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7000.
- 25 D.F. Shriver, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 231.
- 26 H. Werner und H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C59.
- 27 H. Werner und J. Gotzig, *Organometallics*, 2 (1983) 547.
- 28 D.D. Titus, A.A. Orio, R.E. Marsh und H.B. Gray, *J. Chem. Soc., D*, (1971) 322.
- 29 P. Meakin, E.L. Muettterties und J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5271.
- 30 M. Antberg und L. Dahlenburg, *Acta Cryst. C*, 42 (1986) 997.
- 31 L. Dahlenburg und C. Prengel, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 63.
- 32 L. Dahlenburg, C. Prengel und N. Höck, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 718.
- 33 E.G. Lundquist, K. Folting, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 205.
- 34 D.J. Darensbourg und A. Rokicki, *Organometallics*, 1 (1982) 1685.
- 35 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York und London, 1972, Tab. 8.16.
- 36 V.D. Bianco, S. Doronzo und N. Gallo, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 16 (1980) 97.
- 37 M. Antberg und L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta*, 104 (1985) 51.