

SYNTHESE UND SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG VON CYCLOPENTADIENYLEISEN-KOMPLEXEN MIT P-N-LIGANDEN DES TYPES $(C_6H_5)_{3-n}P(NR_2)_n$ ($n = 0-3$; $R = CH_3, C_2H_5$)

HANS SCHUMANN

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität -GH Duisburg, Lotharstrasse 1, D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 31. Juli 1985)

Summary

The complex cations $[C_5H_5Fe(CO)_2L]BF_4$ ($L = (C_6H_5)_{3-n}P(NR_2)_n$; $n = 0-3$; $R = CH_3, C_2H_5$) have been obtained from the reaction of $[C_5H_5Fe(CO)_2THF]BF_4$ (I) with L. The reaction of I with $E(NR_2)_3$ ($E = As, Sb$; $R = CH_3$) is also described. Spectroscopic investigations (IR, 1H , ^{13}C and ^{31}P NMR) indicate an increase in electron density on the iron center through increase of the number of P-bound NR_2 groups.

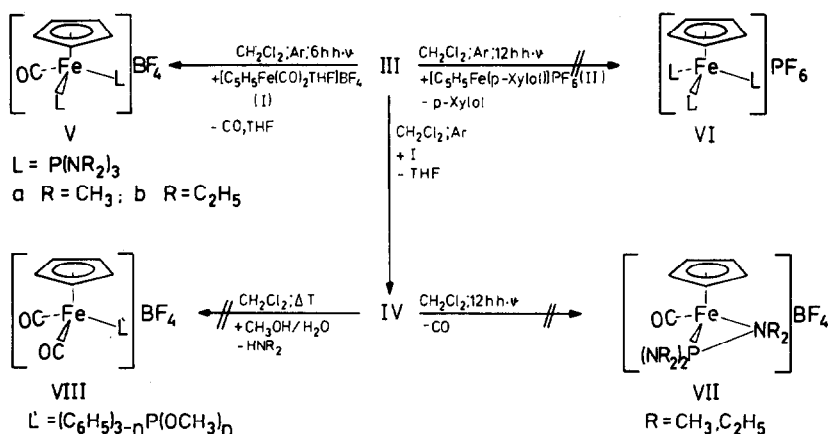
Zusammenfassung

Die Komplexkationen $[C_5H_5Fe(CO)_2L]BF_4$ ($L = (C_6H_5)_{3-n}P(NR_2)_n$; $n = 0-3$; $R = CH_3, C_2H_5$) wurden aus der Reaktion von $[C_5H_5Fe(CO)_2THF]BF_4$ (I) mit L erhalten. Die Reaktion von I mit $E(NR_2)_3$ ($E = As, Sb$; $R = CH_3$) wird ebenfalls beschrieben. Spektroskopische Untersuchungen (IR, 1H , ^{13}C - und ^{31}P -NMR) zeigen eine Zunahme der Elektronendichte am Eisenzentrum bei Zunahme der Anzahl der am Phosphor gebundenen NR_2 -Gruppen.

Einleitung

Eisenorganische Verbindungen des Typs $[C_5H_5Fe(CO)_{3-n}(P)]X$ mit Ligandensystemen (P), die Phosphor als koordinierendes Element und anionische Gruppen X enthalten, sind in der Literatur [1] in grosser Zahl beschrieben worden. Diese Phosphorliganden sind bis auf wenige Ausnahmen [2] symmetrisch substituierte ein- und mehrzählige Liganden des Typs PR_3 bzw. $R_2P(CH_2)_nPR_2$ ($R = \text{Alkyl, Aryl, RO und X}$).

Vor kurzem berichteten wir über das Koordinationsverhalten von $P(OR)_3$ -Liganden an Cyclopentadienyleisen-Komplexen [3]; es schien nun von Interesse, Phosphorigsäuretriamide $P(NR_2)_3$ sowie die entsprechenden gemischtsubstituierten Phenylphosphane $(C_6H_5)_{3-n}P(NR_2)_n$ ($n = 0-3$; $R = CH_3, C_2H_5$) auf ihr



SCHEMA 1

der Komplexkationen IV. Entsprechende Komplexe sind bisher auf anderen Wegen nur in geringer Anzahl erhalten worden [6].

Die Komplexe IV werden als hellgelbe bis gelbe mikrokristalline luftstabile Pulver erhalten, deren Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln gut ist, während sie in unpolaren Solventien praktisch unlöslich sind (Tabelle 1,2).

Schema 1 gibt nachfolgend eine Übersicht über die Reaktivität der Liganden III gegenüber einigen Cyclopentadienyleisen-Komplexen.

Die Photolyse von IVa bzw. IVb in Gegenwart von überschüssigem IIIa,b führt zu nur in Lösung stabilen Monocarbonyl-Komplexen V. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Verbindungen sinkt dabei mit dem sterischen Anspruch des Liganden L*. Als mögliche Ursache für die hohe Zersetzlichkeit der Komplexe V sowie für die nicht beobachtbare Bildung der Trisligand-Komplexe VI lässt sich die Abstossung der freien Elektronenpaare der N-Atome sowie die Raumerfüllung der Phenylreste diskutieren. Der Nachweis der P-N-Koordinierung (Komplexe des Typs VI) gelingt wahrscheinlich aufgrund der hohen Ringspannung des P-N-Fe-Dreirings nicht.

Ähnliche Beobachtungen über das Verhalten von freien Elektronenpaaren wurden von uns beim Versuch der Synthese von Komplexkationen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{E}(\text{CH}_3)_2)_3]\text{PF}_6$ (E = S, Se, Te) gemacht [7].

Die im Gegensatz zu $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ instabilen und oxidations- sowie feuchtigkeitsempfindlicheren Liganden $\text{E}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ (E = As, Sb) reagieren mit I gemäss Gl. 3 unter THF-Substitution. Während der entsprechende Arsan-Komplex IVh unter Schutzgas und weitgehendem Ausschluss von Feuchtigkeit längere Zeit gelagert werden kann, zersetzt sich der Stiban-Komplex augenblicklich unter Bildung eines unlöslichen Niederschlages, in dem spektroskopisch weder Cyclopentadienyl- noch CO-Gruppen nachweisbar sind. Eine mögliche Ursache für diese Instabilität ist

* $t_{1/2}$ (Photolyse): $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ ca. 1 h; $\text{P}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ 1.5 h; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNH}(\text{t-C}_4\text{H}_9)$ 3.5 h; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ca. 8 h [7]. Spektroskopische Daten der nichtkoordinierten Liganden siehe Tabelle 3.

TABELLE 2

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE IV

Komplex	$\nu(\text{CO})^a$ (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}^b$ $\delta(\text{ppm}), J(\text{Hz})$	$^{13}\text{C-NMR}^c$ $\delta(\text{ppm}), J(\text{Hz})$	$^{31}\text{P-NMR}^d$ $\delta(\text{ppm})$
IVa	2045,2000	CH_3 : 2.73 (d, $J(\text{PH})$ 7.6) C_5H_5 : 5.65 (d, $J(\text{PH})$ 1.8)	CH_3 : 38.45 (d, $J(\text{PC})$ 4.6); C_5H_5 : 88.15 (s); CO: 212.36 (d, $J(\text{PCO})$ 33.7)	141.8
IVb	2044,1998	CH_3 : 1.25 (t, $J(\text{HH})$ 6.9) CH_2 : 3.32 (m, $J(\text{HH})$ 6.9; $J(\text{PH})$ 7.0); C_5H_5 : 5.67 (d, $J(\text{PH})$ 1.2)	CH_3 : 13.77 (d, $J(\text{PH})$ 3.4); CH_2 : 41.42 (d, $J(\text{PH})$ 5.2) C_5H_5 : 88.44 (s); CO: 212.90 (d, $J(\text{PCO})$ 32.5)	143.1
IVc	2054,2007	CH_3 : 2.92 (d, $J(\text{PH})$ 10.8); C_6H_5 : 7.62 (m); C_5H_5 : 5.33 (d, $J(\text{PH})$ 1.6)	CH_3 : 40.87 (d, $J(\text{PC})$ 2.3); C(1): 137.17 (d, $J(\text{PC})$ 78) <i>o</i> -C: 130.40 (d, $J(\text{PC})$ 11.5); <i>m</i> -C: 131.56 (d, $J(\text{PC})$ 10.8); <i>p</i> -C: 132.64 (d, $J(\text{PC})$ 2.5); C_5H_5 : 89.63(s) CO: 211.69 (d, $J(\text{PCO})$ 29.4)	142.2
IVd	2049,2007	CH_3 : 1.17 (t, $J(\text{HH})$ 7.2) CH_2 : 3.27 (m, br); C_6H_5 : 7.60 (m); C_5H_5 : 5.18 (d, $J(\text{PH})$ 1.7)	CH_3 : 13.34 (d, $J(\text{PC})$ 1.5); CH_2 : 43.17 (d, $J(\text{PC})$ 1.4) C(1): 135.28 (d, $J(\text{PC})$ 58); <i>o</i> -C: 131.91 (d, $J(\text{PC})$ 11); <i>m</i> -C: 130.16 (d, $J(\text{PC})$ 11); <i>p</i> -C: 132.68 (s); C_5H_5 : 90.27(s); CO: 211.27 (d, $J(\text{PCO})$ 24.4)	139.8
IVe	2055,2007	CH_3 : 2.87 (d, $J(\text{PH})$ 12) C_6H_5 : 7.55–7.67 (m) C_5H_5 : 5.37 (d, $J(\text{PH})$ 1.7)	CH_3 : 41.64 (d, $J(\text{PC})$ 2.9); C(1): 134.76 (d, $J(\text{PC})$ 57) <i>o</i> -C: 131.95 (d, $J(\text{PC})$ 10.3); <i>m</i> -C: 130.34 (d, $J(\text{PC})$ 11.7); <i>p</i> -C: 132.78 (d, $J(\text{PC})$ 2.2); C_5H_5 : 90.00 (s); CO: 211.07 (d, $J(\text{PCO})$ 26.1)	120.6
IVf	2054,2010	CH_3 : 1.08(m); CH_2 : 3.33 (m); C_6H_5 : 7.67(m); C_5H_5 : 5.38 (d, $J(\text{PH})$ 1.6)	CH_3 : 13.92 (d, $J(\text{PC})$ 2.9); CH_2 : 43.05 (d, $J(\text{PC})$ 1.5) C(1): 136.04 (d, $J(\text{PC})$ 82); <i>o</i> -C: 131.23 (d, $J(\text{PC})$ 9.6) <i>m</i> -C: 130.48(d, $J(\text{PC})$ 11); <i>p</i> -C: 132.45 (d, $J(\text{PC})$ 3); C_5H_5 : 90.10(s); CO: 211.87 (d, $J(\text{PCO})$ 28.1)	120.4
IVg	2058,2015	C_6H_5 : 7.49/7.65 (m); C_5H_5 : 5.61 (d, $J(\text{PH})$ 1.5)	C(1): 130.50 (d, $J(\text{PC})$ 40); <i>o</i> -C: 133.82 (d, $J(\text{PC})$ 10.4) <i>m</i> -C: 130.54 (d, $J(\text{PC})$ 11); <i>p</i> -C: 133.09(s); C_5H_5 : 90.15(s); CO: 211.13 (d, $J(\text{PCO})$ 23.7)	67.9

^a Perkin–Elmer 397; die Eichung des Gerätes erfolgte mit einem Polystyrenstandard. Vermessen wurden Lösungen in CH_2Cl_2 als Film zwischen KBr-Fenstern. ^b JEOL PMX 60 Si (60 MHz); Bruker WP 80 (80 MHz); ³¹P-Breitbandentkopplung und selektive Entkopplung, Bruker WP 80 SYWG (80 MHz) und Bruker WM 300 (300 MHz); Lösungsmittel: Aceton-*d*₆. ^c Bruker WP 80 SYWG (20.15 MHz); Varian XL-100 FT (25.16 MHz) und Bruker WM 300 (75.5 MHz); Lösungsmittel: siehe b. ^d Bruker WP 80 (32 MHz) und Bruker WP 80 SYWG (32 MHz); Lösungsmittel: siehe b. Verwendete Abkürzungen: d Dublett; m Multipllett; q Quartett; s Singulett; t Triplett; br breit.

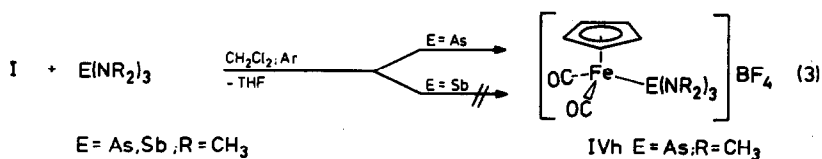
TABELLE 3

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER NICHTKOORDINIERTEN LIGANDEN

Ligand	$^1\text{H-NMR}^a$ $\delta(\text{ppm}), J(\text{Hz})$	$^{13}\text{C-NMR}^b$ $\delta(\text{ppm}), J(\text{Hz})$	$^{31}\text{P-NMR}^c$ $\delta(\text{ppm})$
IIIa	CH_3 : 2.45 (d, $J(\text{PH})$ 9)	CH_3 : 37.95 (qd, $^1J(\text{CH})$ 134; $^3J(\text{CH})$ 5; $J(\text{PC})$ 18.9)	121.6
IIIb	CH_3 : 1.02 (t, $J(\text{HH})$ 7); CH_2 : 2.92 (m, $J(\text{HH})$ 7; $J(\text{PH})$ 6.8)	CH_3 : 14.08 (qd, $J(\text{CH})$ 125; $J(\text{PC})$ 3) CH_2 : 39.54 (m, $^1J(\text{CH})$ 134; $^3J(\text{CH})$ 5; $J(\text{PC})$ 19.7)	118.2
IIIc	CH_3 : 2.77 (d, $J(\text{PH})$ 10); C_6H_5 : 7.33 (m, br)	CH_3 : 41.70 (d, $J(\text{PC})$ 15.4); $\text{C}(1)$: 132.12 (d, $J(\text{PC})$ 8.7); $o\text{-C}$: 131.05 (d, $J(\text{PC})$ 15.3); $m\text{-C}$: 128.20 (d; $J(\text{PC})$ 3); $p\text{-C}$: 127.41 (d, $J(\text{PC})$ 1.3)	101.5
IIId	CH_3 : 1.15 (t, $J(\text{HH})$ 7.2); CH_2 : 3.05 (m, $J(\text{HH})$ 7.2; $J(\text{PH})$ 9.6); C_6H_5 : 7.35 (m, br)	CH_3 : 14.64 (d, $J(\text{PC})$ 3.1); CH_2 : 42.84 (d, $J(\text{PC})$ 16.6) $\text{C}(1)$: 131.84 (d, $J(\text{PC})$ 8.9); $o\text{-C}$: 130.93 (d, $J(\text{PC})$ 16); $m\text{-C}$: 128.09 (d, $J(\text{PC})$ 3.1); $p\text{-C}$: 127.18 (d, $J(\text{PC})$ 2)	98.3
IIIe	CH_3 : 2.62 (d, $J(\text{PH})$ 10.2); C_6H_5 : 7.32 (m, br)	CH_3 : 41.79 (d, $J(\text{PC})$ 15); $\text{C}(1)$: 138.80 (d, $J(\text{PC})$ 15.2) $o\text{-C}$: 131.97 (d, $J(\text{PC})$ 19.5); $m\text{-C}$: 28.26 (d, $J(\text{PC})$ 3.6) $p\text{-C}$: 127.97 (s)	66.0
III f	CH_3 : 0.95 (t, $J(\text{HH})$ 6.7); CH_2 : 3.07 (m, $J(\text{HH})$ 6.7; $J(\text{PC})$ 9.2) C_6H_5 : 7.35 (m, br)	CH_3 : 14.49 (d, $J(\text{PC})$ 3.3); CH_2 : 44.33 (d, $J(\text{PC})$ 15.6) $\text{C}(1)$: 140.39 (d, $J(\text{PC})$ 14.6); $o\text{-C}$: 131.91 (d, $J(\text{PC})$ 19.9); $m\text{-C}$: 128.13 (s); $p\text{-C}$: 127.91 (s)	62.6
III g	C_6H_5 : 7.22/7.15 (m, br)	$\text{C}(1)$: 137.16 (d, $J(\text{PC})$ 10.7); $o\text{-C}$: 133.72 (d, $J(\text{PC})$ 19.5); $m\text{-C}$: 128.64 (d, $J(\text{PC})$ 2); $p\text{-C}$: 128.33 (s)	-5.7

^a JEOL PMX 60Si (60 MHz); Lösungsmittel: CDCl_3 . Zu den verwendeten Abkürzungen vergleiche Tabelle 2. ^b Bruker WP 80 SYWG (20.15 MHz), Varian XL-100 FT (25.2 MHz) und Bruker WM 300 (75.5 MHz); Lösungsmittel: siehe a. ^c Bruker WP 80 (32 MHz) und Bruker WP 80 SYWG (32 MHz); Lösungsmittel: siehe a.

die Reaktivität der E–N-Bindung, die vom Phosphor zum Antimon stark zunimmt. Im Falle der Stiban-Verbindung ist bereits die Reaktion mit dem BF_4^- -Anion unter Fluoridaustausch möglich.



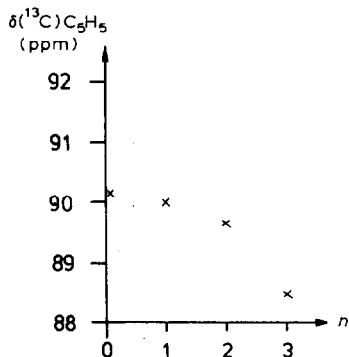


Fig. 1. Korrelation der ^{13}C -NMR-Verschiebung der C_5H_5 -Gruppen und der Anzahl der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen (n) in den Komplexen IVa,c,e,g.

Diskussion der spektroskopischen Daten

In Einklang mit der abnehmenden Reaktivität der Liganden $\text{L}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}\text{P}(\text{NR}_2)_n$ (III) bei der THF-Verdrängung aus I (Gl. 2) beobachtet man in den ^1H -NMR-Daten (Tabelle 2) bei abnehmenden Substitutionsgrad n keinen einheitlichen Trend [8]. Dagegen bestätigen die gefundenen ^{13}C -Verschiebungen eine Abnahme der Elektronendichte am metallischen Zentrum mit sinkendem Substitutionsgrad n (Fig. 1,2). Ein Vergleich mit den spektroskopischen Daten des entsprechenden $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Komplexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{BF}_4$ * [9], der eine ähnliche hohe Reaktivität wie IIIa und IIIb gegenüber I besitzt, weist den Komplexen IVa/IVb eine vergleichsweise hohe Elektronendichte am metallischen Zentrum zu.

Spektroskopische Daten des $\text{As}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ -Komplexes (IVh; vergl. experimentellen Teil) weisen diesen Liganden als schwächeren Donorliganden als $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ aus.

Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit den IR-Werten der

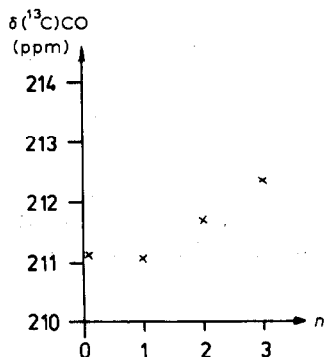


Fig. 2. Korrelation der ^{13}C -NMR-Verschiebung der CO-Gruppen und der Anzahl der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen (n) in den Komplexen IVa,c,e,g.

* ^{13}C (Aceton- d_6): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$: 88.46 (s); $\delta(\text{CO})$: 210.68 (d, $J(\text{PCO})$ 25.6 Hz) ppm; IR (CH_2Cl_2): 2050, 2005 cm^{-1} .

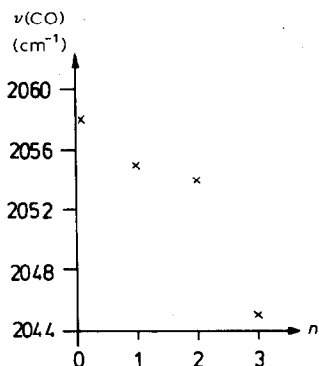


Fig. 3. Korrelation der höherfrequenten CO-Schwingung der Komplexe IVa,c,e,g und der Anzahl der am Phosphor gebundenen $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen (n).

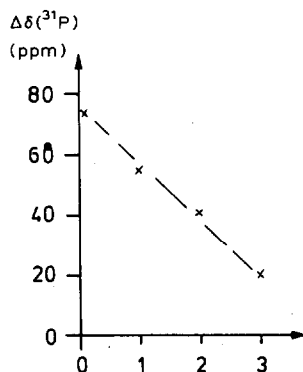


Fig. 4. Korrelation der $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ -NMR-Verschiebung ($\delta(^{31}\text{P})$ Komplex – $\delta(^{31}\text{P})$ Ligand) und der Anzahl der am Phosphor gebundenen $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen (n) in den Komplexen IVa,c,e,g.

Verbindungen: Mit abnehmender Donorfähigkeit der Liganden III steigt die höherfrequente CO-Schwingung der Komplexe IV an (Fig. 3). Dies stimmt mit der von Tolman entwickelten Vorstellung der Abfolge des elektronischen Parameters ν an Komplexen des Typs $(\text{CO})_3\text{NiL}$ ($\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}\text{P}(\text{CH}_3)_n / (\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n$) [10] überein. Eine Beziehung zum entsprechenden sterischen Parameter θ lässt sich dagegen nicht nachweisen.

Ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten von III und IV ergibt eine angenähert lineare Beziehung zwischen $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ und dem Substitutionsgrad n (Fig. 4). Eine mögliche Ursache dafür ist, dass mit abnehmender Anzahl der am Phosphor gebundenen NR_2 -Gruppen die $(p-d)_\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Phosphoratom und den Dialkylaminogruppen sinkt.

Weitere Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von Liganden des Typs $\text{R}_{3-n}\text{EX}_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{E} = \text{P, As, Sb}$; $\text{X} = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{SCH}_3$) sollen in der Zukunft Aufschluss über die genannten Problemstellungen liefern.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenkgefäßen unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden gereinigt und

absolutiert. Als Bestrahlungsquelle diente ein Hg-Hochdruckbrenner (Hanau-Heraeus 36E80). Die Entfernung vom äusseren Mantel der Lampe zu den Bestrahlungsgefässen betrug ca. 12 cm.

Die eingesetzten Ausgangsverbindungen $(C_6H_5)_{3-n}PCl_n$ ($n = 0-3$), HNR_2 ($R = CH_3, C_2H_5$), $AsCl_3$, $SbCl_3$, $(C_5H_5Fe(CO)_2)_2$ und $AgBF_4$ wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

$C_5H_5Fe(CO)_2THF BF_4$ (I) wurde entsprechend einer Literaturvorschrift [5] in 80% Ausbeute erhalten; $C_5H_5Fe(p\text{-Xylol}) PF_6$ (II) wurde analog [11] in ca. 60% Ausbeute erhalten.

1. $(C_6H_5)_{3-n}P(NR_2)_n$ (IIIa-g)

Bei 273 K werden langsam 0.25 mol des jeweiligen Phosphorhalogenids $(C_6H_5)_{3-n}PCl_n$ ($n = 1-3$) zu einer Lösung von ca. 2 mol HNR_2 in 500 ml Ether zugetropft und 2 h gerührt. Nach der Abtrennung des ausgefallenen Hydrochlorids wird das Filtrat auf 193 K abgekühlt, erneut filtriert und der Ether im Wasserstrahlvakuum (WSV) abgezogen. Nach Trocknung und anschliessender Destillation werden die Liganden spektroskopisch rein erhalten (Ausbeuten ca. 60–80%).

2. $E(N(CH_3)_2)_3$ (IIIh,i)

Zu einer Suspension von 150 mmol $LiN(CH_3)_2$ in 300 ml THF, dargestellt durch Umsetzung eines Überschusses an $HN(CH_3)_2$ mit 150 mmol Butyllithium, werden unter externer Kühlung (Eis/ H_2O) 50 mmol ECl_3 ($E = As, Sb$) gelöst in 50 ml THF zugetropft und nach beendeter Zugabe 1 h unter Lichtausschluss gekocht.

Nach Abfiltrieren des $LiCl$ und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum kann $As(N(CH_3)_2)_3$ im WSV destilliert werden, während $Sb(N(CH_3)_2)_3$, das sich beim Versuch der Destillation bereits zersetzt, in Pentan gelöst und durch Filtration vom $LiCl$ abgetrennt wird. Anschliessend wird das Pentan abgezogen, der Ligand fällt spektroskopisch rein an (Ausbeute ca. 40%). $As(N(CH_3)_2)_3$ 1H (C_6D_6): 2.63 (s); ^{13}C (C_6D_6): 39.71 (s) (IIIh). $Sb(N(CH_3)_2)_3$ 1H (C_6D_6): 2.73 (s) (IIIi).

3. $[C_5H_5Fe(CO)_2L]BF_4$ (IVa-h)

5 mmol des jeweiligen Liganden werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 1.0 g (3 mmol) I versetzt, wobei in einer exothermen Reaktion unter Farbumschlag von rot (I) nach gelb-orange (IV) die entsprechenden Komplexe entstehen. Nach 0.5 h wird die so erhaltene Lösung filtriert und der jeweilige Komplex durch Zugabe von 100 ml Ether als gelber bis gelbbrauner Feststoff ausgefällt. Die Umkristallisation der Komplexe erfolgt aus CH_2Cl_2 /Ether (1/2). Die so erhaltenen Verbindungen werden anschliessend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Daten der Komplexe IVa–g siehe Tabelle 1 und 2.

Analytische und spektroskopische Daten zum Komplex IVh. $[C_5H_5Fe(CO)_2As(N(CH_3)_2)_3]BF_4$; gelber Feststoff, Schmp. 371 K (Zers.). Gef.: C, 32.76; H, 6.10; Fe, 11.7. $C_{13}H_{23}N_3O_2AsBF_4Fe$ ber.: C, 32.72; H, 6.08; Fe, 11.7%. IR (CH_2Cl_2): 2052, 2005 cm^{-1} . 1H (CD_2Cl_2): CH_3 : 2.75 (s); C_5H_5 : 5.53 (s) ppm. ^{13}C (CD_2Cl_2): CH_3 : 40.09 (s); C_5H_5 : 86.94 (s); CO: 211.07 (s) ppm.

4. $[C_5H_5Fe(CO)L_2]BF_4$ (Va,b)

1.5 mmol des jeweiligen Komplexes IV werden in Gegenwart von 3 mmol des entsprechenden nicht koordinierten Liganden III in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und 6 h

bestrahlt. Die zu Beginn gelbbraune Lösungen ändern unter CO-Entwicklung ihre Farbe zu tiefgrün. IR-spektroskopische Verfolgung der Photolyse belegen die Bildung der Komplexe V. Alle Versuche zur Isolation der Komplexe analog 3. führen nur zur Zersetzung unter Bildung anorganischer Eisensalze.

IR-Daten der Komplexe V. Va (CH_2Cl_2): 1942 cm^{-1} . Vb (CH_2Cl_2): 1958 cm^{-1} .

5. Versuche zur Darstellung der Komplexe VI bzw. VII

(a) Komplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeL}_3]\text{BF}_4$ (VIa). Analog 4. werden 1.12 g (3 mmol) II gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 mit 25 mmol IIIa versetzt und 12 h lang bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgt gemäss 3. Neben Spuren nicht umgesetztem II konnten nur anorganische Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Tieftemperaturphotolysen (233 K) führten zum gleichen Ergebnis.

(b) Komplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}]\text{BF}_4$ (VIIa). 3 mmol IVa werden unter Ar-Durchleitung in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und anschliessend 6 h bestrahlt. IR und ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Photolyse geben keinen Hinweis auf die Bildung der Komplexe VII.

(c) Komplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3-n\text{P}(\text{OCH}_3)_n]\text{BF}_4$ (VIII). 1.5 mmol des jeweiligen Komplexes IV werden in CH_2Cl_2 gelöst und mit 10 mmol CH_3OH sowie 2 ml H_2O 1 h unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt analog 3. Neben geringen Mengen an Zersetzungsprodukten konnten nur die Ausgangsverbindungen IV spektroskopisch nachgewiesen werden.

Dank

Prof. Dr. P. Sartori und Prof. Dr. N. Kuhn danke ich für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren Dr. R. Mynott, W. Wisniewski und J. Diemer (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) bin ich für die Messung eines Teiles der NMR-Spektren sowie für eine Reihe von hilfreichen Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 (a) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organoiron Compounds B11/B12; Springer Verlag, Berlin, 1983/84 und die dort zitierte Literatur; (b) C.A. McAuliffe und W. Leavson, Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements (Studies in Inorganic Chemistry 1), Elsevier, Amsterdam, 1979.
- 2 (a) P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, J. Organomet. Chem., 42 (1972) 145; (b) R.C. Dobbie und P.R. Mason, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974) 2439.
- 3 H. Schumann, J. Organomet. Chem., 293 (1985) 75.
- 4 (a) A.B. Burg und P.J. Slota Jr., J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 1107; (b) H. Nöth und H.-J. Vetter, Chem. Ber., 92 (1963) 1109; (c) K. Diemert, W. Kuchen und J. Kutter, Phosphorous and Sulfur, 15 (1983) 155.
- 5 (a) D.L. Reger und C. Coleman, J. Organomet. Chem., 131 (1977) 153; (b) H. Schumann, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 6 (a) R.B. King, Inorg. Chem., 2 (1963) 936; (b) R.B. King, W.C. Zipperer und M. Ishaq, Inorg. Chem., 11 (1972) 1361.
- 7 (a) N. Kuhn und H. Schumann, J. Organomet. Chem., 276 (1984) 55; (b) H. Schumann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 Ähnliche Beobachtungen wurden am System $(\text{C}_6\text{H}_5)_3-n\text{PX}_n$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{OCH}_3$) gemacht; weitere Untersuchungen sind zur Zeit in Vorbereitung.
- 9 H. Schumann, Veröffentlichung in Vorbereitung.

- 10 (a) C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313 und dort zit.Literatur; (b) T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte und K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 29.
- 11 (a) D. Astruc und R. Dabard, *C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. C*, 272 (1971) 1337; (b) D. Astruc und R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. France*, (1975) 2571.